

Thermodiffusion in ternären organischen Flüssigkeiten

**Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung**

von

Matthias Gebhardt

geboren am 26. Januar 1983
in Bayreuth

1. Gutachter: Prof. Dr. Werner Köhler
2. Gutachter: Prof. Dr. Holger Kress

Tag der Einreichung: 29.06.2015
Tag des Kolloquiums: 25.09.2015

„Denn das ist das Ziel:
Dem Leben jeden Platz zu erobern,
auf dem es bestehen und weiter wachsen kann,
jede unbelebte Welt zu beleben
und jede lebende sinnvoll zu machen.“

Hermann Oberth, 1954

Inhaltsverzeichnis

Abstract	vii
Kurzdarstellung	ix
Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
2 Theorie	5
2.1 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik und die Entropiebilanz . . .	6
2.2 Die linearen Gesetze	8
2.3 Diffusion in multikomponentigen Systemen	11
2.3.1 Der Zusammenhang zwischen den chemischen Potentialen und der spezifischen Gibbs-Energie	14
2.3.2 Eigenschaften der Diffusionsmatrix	15
2.4 Thermodiffusion in multikomponentigen Systemen	17
2.5 Binäre und ternäre Thermodiffusion	18
2.6 Vergleichbarkeit von binären und multikomponentigen Diffusionsko- effizienten	20
3 Experiment	23
3.1 Das Prinzip der „Optical Beam Deflection“-Technik	23
3.2 Aufbau der OBD-Apparatur	24
3.3 Probenpräparation	31
3.4 Kontrastfaktoren	33
4 Ergebnisse und Diskussion	39
4.1 Bestimmung der Kontrastfaktoren mit Hilfe einer linearen Mischungs- regel	39
4.2 Die Kontrastfaktormatrix und ihre Konditionszahl	47
4.3 Ergebnisse der Messungen binärer Gemische von nC12-IBB-THN .	52
4.4 Ergebnisse der Messungen ternärer Gemische von nC12-IBB-THN .	59
4.4.1 Das Zweifarben-OBD-Messsignal ternärer Mischungen	60
4.4.2 Robuste Größen eines Zweifarben-OBD-Messsignals	66
4.4.3 Auswertung	73

4.4.4 Ternäre Transportkoeffizienten	86
5 Zusammenfassung	101
Literaturverzeichnis	107
Anhang A Vektor- und Matrixnormen	117
Anhang B Lösen der dimensionslosen Diffusionsgleichung	119
Anhang C Messdaten	123
C.1 Brechungsindizes	123
C.2 Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindizes . .	127
C.3 Dichten	130
Anhang D Fitkoeffizienten	137
D.1 Zur Beschreibung der Brechungsindizes	137
D.2 Zur Beschreibung der Dichte	142
Anhang E Kontrastfaktoren nach Lorentz-Lorenz und Looyenga	145
E.1 Binäre Kontrastfaktoren	145
E.2 Ternäre Kontrastfaktoren	148
Anhang F Liste verwendeter Programme	165

Abstract

The occurrence of mass diffusion caused by a local temperature gradient is known as Ludwig-Soret effect or thermodiffusion.

In this work, thermodiffusion is investigated in ternary mixtures of n-dodecane, isobutylbenzene, and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene by means of a two-color „Optical Beam Deflection“ (OBD) technique. A temperature gradient is applied across the Soret cell and gives rise to a refractive index gradient. The refractive index gradient contains two contributions, a thermal one caused by the change of temperature, and a concentration part, which arises from the partial separation of the components caused by thermodiffusion. A laser beam passing through the cell will be deflected due to this refractive index gradient. The deflection of the laser beam can be detected as a function of time and used to determine the transport coefficients. To investigate a ternary mixture, two laser beams with different wavelengths are needed, because there are two independent concentrations to describe the mixture.

First of all, the theoretical background is considered with respect to the properties of the diffusion matrix and its comparability to binary diffusion coefficients. After that, the experimental set up is explained in detail, where the lab-built temperature control is a crucial point.

To obtain the transport coefficients, the so-called contrast factors must be known. These are the partial derivatives of the refractive index with respect to the temperature and the independent concentrations. The contrast factors were determined by a polynomial approximation of the refractive index. Therefore, the refractive index was measured for different samples at several concentrations by means of commercial Abbe refractometers and an interferometer to determine the temperature dependence. Furthermore, the contrast factors can also be obtained using a linear mixing rule of the molecular polarizabilities of the pure substances according to Lorentz-Lorenz and Looyenga. The temperature and concentration dependence is then described by the density of the mixtures. The density was also measured with commercial density meters, which is much faster than a characterization of the mixtures using only optical methods. The major result of this investigation is, that the temperature dependence of the molecular polarizabilities must be taken into account to obtain correct thermal contrast factors. The concentration dependent contrast factors are resulting in the so-called contrast factor matrix, whose condition number can be used to estimate the relative errors of the calculated transport coefficients. To obtain reliable results, the condition number must be sufficiently small. Therefore, the rows of the contrast factor matrix have to be almost linearly independent. This can be achieved by a proper choice of the two wavelengths.

After these preliminary investigations, the results along the binary boundaries are presented, which are forming a reference frame for the ternary measurements. The very first measurements of ternary samples had shown, that a more detailed investigation of the ternary OBD-signal is needed to evaluate the data. Therefore, the ternary OBD-signal is discussed with the aim to identify the characterizing parameters. A detailed analysis is carried out, which of these parameters, or combinations thereof, can be reliably obtained and how they are related to the transport coefficients. Afterwards, the evaluation procedure is shown, where an analytical solution of the diffusion problem is fitted to the concentration signal, before the ternary results are presented. Thereby, one particular mixture is treated in more detail, which was chosen as a benchmark point. This benchmark mixture was investigated by several workgroups with different techniques and the results were in excellent agreement. Additionally, data of this mixture are available which were measured in a microgravity environment aboard the International Space Station (ISS) as part of the DCMIX project. The absence of gravity will eliminate convective instabilities which can be caused by a density gradient. The performed measurements in this work are verified by the results of the benchmark mixture and can also be used as ground based reference data. The binary and ternary results are summarized a rather complete picture of the transport coefficients of the ternary system of n-dodecane, isobutylbenzene, and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene.

Kurzdarstellung

Ein lokaler Temperaturgradient verursacht einen diffusiven Massenstrom, dieses Phänomen wird nach seinen Entdeckern Ludwig-Soret-Effekt oder auch Thermo-diffusion genannt.

In dieser Arbeit wird die Thermodiffusion in ternären organischen Gemischen aus n-Dodekan, Isobutylbenzol und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin mittels einer Zweifarben-„Optical Beam Deflection“-Technik (OBD) untersucht. Dabei wird an der Messzelle ein Temperaturgradient angelegt, infolge dessen ein Brechungsindexgradient entsteht. Dieser Brechungsindexgradient hat zwei Beiträge, einen thermischen aufgrund der Temperaturänderung und einen Konzentrationsbeitrag, der durch die Thermodiffusion verursacht wird, bei der es zu einer teilweisen Separation der Komponenten kommt. Durchquert ein Laserstrahl die Messzelle, wird dieser durch den sich aufbauenden Brechungsindexgradienten abgelenkt. Diese Ablenkung kann als Funktion der Zeit detektiert werden und wird anschließend verwendet um die Transportkoeffizienten zu bestimmen. Für ein Experiment mit einem ternären Gemisch werden zwei Laserstrahlen mit unterschiedlichen Wellenlängen benötigt, da zwei unabhängige Konzentrationen zur Beschreibung eines ternären Gemischs nötig sind.

Zunächst werden die theoretischen Hintergründe der multikomponentigen Thermodiffusion näher betrachtet, wobei das zentrale Augenmerk auf den Eigenschaften der ternären Diffusionsmatrix und deren Vergleichbarkeit mit binären Diffusionskoeffizienten liegt. Danach wird das Experiment genauer beschrieben, wobei ein wesentlicher Punkt die eigens entwickelte Temperatursteuerung darstellt.

Um aus den gemessenen Strahlpositionen die Transportkoeffizienten zu bestimmen, müssen die sogenannten Kontrastfaktoren bekannt sein. Dabei handelt es sich um die partiellen Ableitungen des Brechungsindex nach der Temperatur und den unabhängigen Konzentrationen. Diese Kontrastfaktoren wurden durch eine polynomiale Beschreibung des Brechungsindex bestimmt. Dazu wurden Messungen des Brechungsindex bei unterschiedlichen Konzentrationen mit Hilfe kommerzieller Abbe-Refraktometer und einem Interferometer für die Temperaturabhängigkeit durchgeführt.

Zudem können die Kontrastfaktoren auch durch eine lineare Mischungsregel der molekularen Polarisierbarkeit nach Lorentz-Lorenz und Looyenga berechnet werden. Dabei wird die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit durch die Dichte wiedergegeben. Da die Dichte einfach und zuverlässig mit kommerziellen Geräten bestimmt werden kann, stellt dies eine schnelle Alternative zur Bestimmung der Kontrastfaktoren dar. Bei einer genaueren Analyse der so berechneten Kontrastfaktoren, stellte sich heraus, dass die thermischen Kontrastfaktoren nur korrekt

wiedergegeben werden, wenn die Temperaturabhängigkeit der molekularen Polarisierbarkeiten der Reinsubstanzen als zusätzlicher Parameter berücksichtigt wird.

Die konzentrationsabhängigen Kontrastfaktoren können zur Kontrastfaktormatrix zusammengefasst, und deren Konditionszahl zur relativen Fehlerabschätzung der berechneten Transportkoeffizienten verwendet werden. Eine genauere Untersuchung der Konditionszahl ergab, dass die Zeilen der Kontrastfaktormatrix möglichst linear unabhängig sein müssen um vertrauenswürdige Ergebnisse der Transportkoeffizienten zu erhalten. Dies kann durch eine geeignete Wahl der im Experiment verwendeten Wellenlängen erreicht werden.

Nach den vorbereitenden Überlegungen werden zunächst die Ergebnisse entlang der binären Ränder präsentiert, da sie einen Referenzrahmen für die ternären Messungen darstellen. Bei der Untersuchung der ternären Messungen zeigte sich schnell, dass hier eine genauere Betrachtung des Messsignals nötig ist um die Daten auswerten zu können. Daher wird das ternäre Messsignal näher beschrieben und die charakteristischen Parameter einer ternären OBD-Messung werden identifiziert. Weiterhin wird durch eine detaillierte Analyse überprüft, welche dieser Parameter oder Kombinationen davon zuverlässig aus einer Messung bestimmt werden können, und wie diese in Verbindung mit den Transportkoeffizienten stehen. Anschließend wird auf das Auswertungsverfahren näher eingegangen, bei der eine analytische Lösung des Diffusionsproblems an die Messdaten des Konzentrationssignals angefügt wird, bevor die ternären Ergebnisse dargestellt werden. Dabei wird eine Mischung hervorgehoben, da sie als Benchmarkpunkt ausgewählt wurde. Diese Benchmarkmischung wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen Messmethoden untersucht und die Ergebnisse miteinander verglichen. Dabei konnte eine hervorragende Übereinstimmung der vorliegenden Transportkoeffizienten festgestellt werden. Zudem liegen für diese Mischung Daten vor, die in einer Mikrogravitationsumgebung an Bord der Internationalen Raumstation ISS im Rahmen des DCMIX-Projekts gemessen wurden. Die Abwesenheit der Gravitation soll konvektive Instabilitäten die durch Dichtegradienten auftreten können, eliminieren. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen konnten durch die Benchmarkmessung verifiziert werden und dienen auch als bodenbasierte Referenzdaten. Insgesamt fügen sich die binären und ternären Ergebnisse gut zusammen und ergeben damit ein vollständiges Bild der Transportkoeffizienten des ternären Systems aus n-Dodekan, Isobutylbenzol und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Interaktionseffekte bei ternären Gemischen	22
3.1	Prinzip der OBD-Technik	24
3.2	Skizze der OBD-Apparatur	25
3.3	Darstellung der Messzelle	26
3.4	Skizze der Ausführung des Temperatursprungs	27
3.5	Exemplarische Rohdaten eines gemessenen Temperaturverlaufs . . .	28
3.6	Exemplarisches Messsignal mit dazugehörigen Temperaturgradienten	30
3.7	Darstellung der verwendeten Reinsubstanzen	32
3.8	Skizze des Interferometers zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex	34
4.1	Vergleich der binären Kontrastfaktoren $(\partial n_k / \partial T)_{p,c}$ von nC12-IBB- THN bei $T = 25^\circ\text{C}$	43
4.2	Vergleich der binären Kontrastfaktoren $(\partial n_k / \partial c)_{p,T}$ von nC12-IBB- THN bei $T = 25^\circ\text{C}$	46
4.3	Konditionszahlen bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit 405 nm und 633 nm	51
4.4	Konditionszahlen von V. Sechenyh bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit 670 nm und 925 nm	51
4.5	Binäres Messsignal und numerische Lösungen	55
4.6	Transportkoeffizienten der binären Ränder von nC12-IBB-THN in Abhängigkeit der Konzentration	56
4.7	Skizze eines fiktiven OBD-Signals und dessen charakteristische Pa- rameter	64
4.8	Zeitverhalten eines OBD-Signals und TDFRS-Signals	67
4.9	TDFRS- und OBD-Signale bei konstanten \underline{D}'_T und \underline{S}'_T	70
4.10	Logarithmus der Fehlerquadratsumme bei konstanten \underline{D}'_T und \underline{S}'_T in Abhängigkeit der Eigenwerte \hat{D}_1 und \hat{D}_2	72
4.11	Histogramme der Drift korrigierten Positionen	74
4.12	Drift korrigiertes und originales Messsignal	75
4.13	Karte der Startwerte der Eigenwerte und Histogramm des Logarith- mus der Fehlerquadratsumme s^2 einer Auswertung	76
4.14	Histogramm der gefundenen Eigenwerte und Einträge der Amplitu- denmatrix	77
4.15	Histogramm der asymptotischen Plateaus, der nach TDFRS definier- ten Anfangssteigungen und der mittleren „quasi-binären“ Diffusions- koeffizienten	78

4.16	Logarithmus der Fehlerquadratsumme für das normierte Konzentrationssignal des simulierten OBD-Signals in Abhängigkeit der Eigenwerte \hat{D}_1 und \hat{D}_2 bei konstanten \underline{D}'_T und \underline{S}'_T	79
4.17	Eigenwerte \hat{D}_i , mittlerer Diffusionskoeffizienten \bar{D} , Amplituden M_{11} und M_{12} , asymptotisches Plateau a_1 und Anfangssteigungen b_1/q^2 bestimmt aus den OBD-Experimenten 0 bis 11	81
4.18	Einträge der Diffusionsmatrix D_{ij} aus den OBD-Experimenten 0 bis 11	82
4.19	Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten der symmetrischen Mischung bei $T = 25^\circ\text{C}$	82
4.20	Soret- und Thermodiffusionskoeffizienten des Benchmarksystems 0.1/0.1/0.8 (nC12-IBB-THN)	88
4.21	Verteilung der Soret-Koeffizienten von nC12 und THN des Benchmarksystems 0.1/0.1/0.8	90
4.22	Thermodiffusionskoeffizienten $D'_{T,i}$ über den gesamten Konzentrationsbereich	91
4.23	Soret-Koeffizienten $S'_{T,i}$ über den gesamten Konzentrationsbereich	93
4.24	Ergebnisse der binären D und mittleren „quasi-binären“ Diffusionskoeffizienten \bar{D} über den gesamten Konzentrationsbereich	94

Tabellenverzeichnis

2.1	Beispiele von Gewichten a_i für Referenzgeschwindigkeit	10
2.2	Vektor $\underline{\mathbf{Y}}^a$ der Gradienten in Abhängigkeit der Wahl der Referenzgeschwindigkeit $\mathbf{v}^a = \sum_{k=1}^n a_k \mathbf{v}_k$	14
3.1	Zur Probenherstellung Verwendete chemische Substanzen	31
4.1	Koeffizienten der Polarisierbarkeiten $\alpha_{k,i}(T)$	43
4.2	Soret-, Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten der binären Ränder von nC12-IBB-THN bei 25 °C	57
4.3	Koeffizienten der Polynome zweiter Ordnung zur Beschreibung der binären Transportkoeffizienten	58
4.4	Kontrastfaktoren der symmetrische Mischung des Systems nC12-IBB-THN	83
4.5	Asymptotische Plateaus \underline{a} und Anfangssteigungen \underline{b}/q^2 für die symmetrische Mischung	84
4.6	Ergebnisse der Eigenwerte, mittlere Diffusionskoeffizienten, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten für die symmetrische Mischung .	85
4.7	Thermodiffusionskoeffizienten der bodenbasierten Messungen der Mischung 0.1/0.1/0.8 von nC12-IBB-THN	87
4.8	Soret-Koeffizienten aus den am Boden und unter Mikrogravitation durchgeführten Experimenten an der Mischung 0.1/0.1/0.8 von nC12-IBB-THN	88
4.9	Thermodiffusionskoeffizienten $D'_{T,i}$ der ternären Messungen	95
4.10	Soret-Koeffizienten $S'_{T,i}$ der ternären Messungen	96
4.11	Mittlerer Diffusionskoeffizient \bar{D} und Plateau Werte a_k sowie Anfangssteigungen b_k/q^2 der ternären Messungen	97
4.12	Binäre Soret- und Thermodiffusionskoeffizienten umgerechnet für die ternären Messungen	98
4.13	Fitkoeffizienten für die Beschreibung der Transportkoeffizienten $D'_{T,i}$, $S'_{T,i}$ und den mittleren „quasi-binären“ Diffusionskoeffizienten \bar{D} . .	99
C.1	Gemessene Brechungsindizes bei $T = 20$ °C	124
C.1	Gemessene Brechungsindizes bei $T = 20$ °C	125
C.1	Gemessene Brechungsindizes bei $T = 20$ °C	126
C.2	Die gemessenen Koeffizienten für die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex $(\partial n_k / \partial T)_{p,c} = d_0 + d_1 T$	128

C.2	Die gemessenen Koeffizienten für die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex $(\partial n_k / \partial T)_{p,c} = d_0 + d_1 T$	129
C.3	Gemessene Dichten ρ in Abhängigkeit der Temperatur	131
C.3	Gemessene Dichten ρ in Abhängigkeit der Temperatur	132
C.4	Gemessene Dichten ρ in Abhängigkeit der Temperatur	133
C.4	Gemessene Dichten ρ in Abhängigkeit der Temperatur	134
C.5	Gemessene Dichten ρ in Abhängigkeit der Temperatur	135
C.5	Gemessene Dichten ρ in Abhängigkeit der Temperatur	136
D.1	Fitkoeffizienten für die Beschreibung der binären Brechungsindizes .	138
D.2	Fitkoeffizienten für die Beschreibung des Brechungsindex der Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{A}}}_0$	139
D.3	Fitkoeffizienten für die Beschreibung des Brechungsindex der Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{A}}}_1$	140
D.4	Fitkoeffizienten für die Beschreibung des Brechungsindex der Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{A}}}_2$	141
D.5	Fitkoeffizienten der Dichten $\rho(c, \vartheta)$ der binären Systeme	143
D.6	Fitkoeffizienten für die Beschreibung der Dichte der Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{B}}}_0$	143
D.7	Fitkoeffizienten für die Beschreibung der Dichte der Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{B}}}_1$	144
D.8	Fitkoeffizienten für die Beschreibung der Dichte der Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{B}}}_2$	144
E.1	Gemessene und berechnete binäre Kontrastfaktoren $(\partial n_k / \partial T)_{p,c}$ bei $T = 25^\circ\text{C}$	146
E.2	Gemessene und berechnete binäre Kontrastfaktoren $(\partial n_k / \partial c)_{p,T}$ bei $T = 25^\circ\text{C}$	147
E.3	Gemessene und berechnete ternäre Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial T)_{p,c_i,c_j}$ für 405 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$	149
E.3	Gemessene und berechnete ternäre Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial T)_{p,c_i,c_j}$ für 405 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$	150
E.4	Gemessene und berechnete Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_j \neq i}$ für 405 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit nC12-IBB	151
E.4	Gemessene und berechnete Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_j \neq i}$ für 405 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit nC12-IBB	152
E.5	Gemessene und berechnete Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_j \neq i}$ für 405 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit nC12-THN	153
E.5	Gemessene und berechnete Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_j \neq i}$ für 405 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit nC12-THN	154
E.6	Gemessene und berechnete Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_j \neq i}$ für 405 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit IBB-THN	155

E.6	Gemessene und berechnete Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_j \neq i}$ für 405 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit IBB-THN	156
E.7	Gemessene und berechnete ternäre Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial T)_{p,c_i,c_j}$ für 633 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$	157
E.7	Gemessene und berechnete ternäre Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial T)_{p,c_i,c_j}$ für 633 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$	158
E.8	Gemessene und berechnete Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_j \neq i}$ für 633 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit nC12-IBB	159
E.8	Gemessene und berechnete Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_j \neq i}$ für 633 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit nC12-IBB	160
E.9	Gemessene und berechnete Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_j \neq i}$ für 633 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit nC12-THN	161
E.9	Gemessene und berechnete Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_j \neq i}$ für 633 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit nC12-THN	162
E.10	Gemessene und berechnete Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_j \neq i}$ für 633 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit IBB-THN	163
E.10	Gemessene und berechnete Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_j \neq i}$ für 633 nm bei $T = 25^\circ\text{C}$ mit IBB-THN	164

Kapitel 1 Einleitung

Der durch einen Temperaturgradienten hervorgerufen diffusive Massentransport wurde unabhängig voneinander sowohl von Carl Ludwig als auch von Charles Soret entdeckt [1, 2]. Die Kopplung zwischen einem vorhandenen Temperaturgradienten und dem infolge dessen entstehenden Konzentrationsgradienten wird daher Ludwig-Soret- oder auch nur Soret-Effekt genannt. Seit seiner Entdeckung in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts, konnte noch keine vollständige und geschlossene mikroskopische Theorie nieder geschrieben werden, die die Entstehung des Soret-Effekts korrekt wiedergibt.

Die Thermodiffusion, wie der Soret-Effekt auch genannt wird, tritt in unterschiedlichen Bereichen auf. Unter anderem wird mit Hilfe der Thermodiffusion versucht, die Zusammensetzung von Erdölreservoirs [3] oder von Magma im oberen Erdmantel [4] zu berechnen bzw. vorherzusagen. Ein weiteres interessantes Gebiet in dem der Soret-Effekt eine Rolle spielt, ist die Entstehung des Lebens. Beginnend bei der präbiotischen Evolution, der weiteren Entstehung des Lebens und der DNA-Replikation [5, 6]. Für analytische Zwecke wird die Thermodiffusion zur Fraktionierung polydisperser Polymere mittels der sogenannten „Thermischen Feld-Fluss-Fraktionierung“ verwendet [7]. Der Soret-Effekt kann auch ausgenutzt werden, um die Wechselwirkung von Proteinen untereinander oder mit kleineren Molekülen zu untersuchen [8]. Dabei liegen die entscheidenden Vorteile darin, dass zum einen nur geringe Probenmengen benötigt werden und zum anderen auch in komplexen, biologischen Flüssigkeiten Messungen durchgeführt werden können.

Um die Thermodiffusion besser zu verstehen, wurde in den letzten Jahren vor allem mit binären Flüssigkeiten Experimente durchgeführt und deren Soret-Koeffizient bestimmt. Dieser gibt an, welcher Konzentrationsgradient bei einem angelegten Temperaturgradienten erzeugt werden kann. So wurden die symmetrischen Mischungen (Massenanteil) der binären Systeme aus n-Dodekan, Isobutylbenzol und

1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin als Benchmarksysteme gewählt [9]. Diese wurden von mehreren Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen Methoden vermessen [10–14], womit weithin akzeptierte Referenzdaten etabliert werden konnten. Systeme, bei denen der Soret-Koeffizient in Abhängigkeit der Konzentration einen Vorzeichenwechsel vollzieht, stellen eine weitere Herausforderung dar, die in das Bild des Soret-Effekts eingefügt werden müssen. Als Beispiel sei das binäre System aus Wasser und Ethanol genannt [15]. Darüber hinaus wurden Experimente durchgeführt um weitere molekulare Parameter zu bestimmen, die die Thermodiffusion beeinflussen. So wurde der Isotopeneffekt in benzol- und cyclohexanhaltigen binären Mischungen als Beitrag zum Soret-Effekt untersucht [16–19], oder auch die Thermophobizität [20–22].

In jüngster Zeit sind ternäre Mischungen in den Fokus gerückt. Dabei wurde sich zunächst auf Gemische aus den oben genannten binären Benchmarksysteme konzentriert. Man erhofft sich dadurch aus Eigenschaften der binären Flüssigkeiten auf die von ternären schließen zu können, um so das Verständnis des Soret-Effektes weiter auszubauen. Nachdem erste Experimente durchgeführt wurden, waren die Ergebnisse jedoch nicht zufriedenstellend, da sie sich nicht gegenseitig stützten [23–27]. Die bestimmten Transportkoeffizienten unterschieden sich sowohl deutlich von ihren Werten als auch von ihren Vorzeichen. Der Übergang von binäre auf ternäre Mischungen stellt also eine größere Herausforderung dar, als zunächst erwartet. Eine besondere Rolle spielen dabei die ternären Diffusionskoeffizienten, deren Interpretation und Verhalten sich sehr von den Diffusionskoeffizienten binärer Mischung unterscheiden.

Neben dem Aspekt der Zuverlässigkeit und Interpretation gibt es auch weitere experimentelle Schwierigkeiten. Alle auf der Erde durchgeführten Experimente unterliegen der Gravitation. Diese kann einen negativen Einfluss auf das Experiment haben, da es während der Soret-Diffusion zu einem Dichtegradienten innerhalb der Probe kommen kann. Dadurch kann es zu konvektiven Instabilitäten kommen, die das eigentliche Experiment zunichte machen. Es wurde daher das multinationale Projekt „Diffusion coefficient measurements in ternary mixtures“ (DCMIX) ins Leben gerufen, in dessen Rahmen ternäre Experimente an Board der Internationalen Raumstation (ISS) durchgeführt werden. Dort liegt eine Umgebung mit Mikrogravitation vor und konvektive Instabilitäten können eliminiert werden, auch wenn es zu einem ausgeprägten Dichtegradienten während der Messung kommt. Für diese Experimente wird das „Selectable Optical Diagnostic Instrument“ (SODI) verwendet, was einem Mach-Zehnder Interferometer entspricht, das mit zwei unterschiedlichen Wellenlängen ausgestattet ist. Die Ergebnisse der Messung in Mikrogravitation können dann mit den am Boden durchgeführten Messungen verglichen werden [28–32].

Diese Arbeit befasst sich mit Messungen an ternären Mischungen bestehend aus n-Dodekan, Isobutylbenzol und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin unter der Verwendung der Zweifarben-„Optical Beam Deflection“-Technik. Es wird zunächst auf die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der multikomponentigen Thermodiffusion eingegangen. Im Fokus steht dabei die Diffusionsmatrix und deren Eigenschaften.

ten, sowie deren Vergleichbarkeit mit binären Diffusionskoeffizienten. Anschließend wird das Experiment näher beschreiben und die sogenannten Kontrastfaktoren über den gesamten Konzentrationsbereich ermittelt. Diese Kontrastfaktoren sind zur Bestimmung der Transportkoeffizienten unerlässlich und haben einen großen Einfluss auf deren Fehler. Die Kontrastfaktoren können dabei zum einen durch rein optische Messungen ermittelt werden, zum anderen kann aber auch eine lineare Mischungsregel bezüglich der molekularen Polarisierbarkeit angewendet werden. Zur Abschätzung des relativen Fehlers einer Messung kann dann die Konditionszahl der Kontrastfaktormatrix herangezogen werden, damit kann im Vorfeld abgeschätzt werden, ob man aus einer Messung zuverlässige Ergebnisse erhalten wird. In einer genaueren Untersuchung der Konditionszahl wird dargestellt, wie man eine gut konditionierte Kontrastfaktormatrix erhält und damit auch verlässliche Resultate. Anschließend werden die Transportkoeffizienten der binären Messungen präsentiert, sie geben einen Referenzrahmen für die ternären Messungen vor. Bevor die Ergebnisse der ternären Experimenten aufgezeigt werden, wird zunächst näher auf das ternäre Messsignal eingegangen. In einer detaillierten Analyse des Messsignal ergeben sich zwei entscheidende Fragen: Welche Parameter charakterisieren ein ternäres Messsignal und wie stehen diese in Verbindung mit den Transportkoeffizienten? Darauf muss zwangsläufig die zweite Frage lauten: Mit welcher Genauigkeit und Zuverlässigkeit können diese Parameter, oder Kombinationen davon, bestimmt werden und wie wirkt sich dies auf die Bestimmung der Transportkoeffizienten aus? Die Beantwortung dieser beiden Fragen stellt den zentralen Kern dieser Arbeit dar.

Kapitel **Theorie 2**

Dieses Kapitel dient dazu die grundlegenden Überlegungen zur Beschreibung diffusiver Phänomene in multikomponentigen Systemen zu erläutern. Dabei wird sich im Wesentlichen auf die Arbeit von de Groot und Mazur gestützt [33]. Diese Vorarbeit dient dazu, die Besonderheiten und Unterschiede von binären und ternären Gemischen zu ermitteln. Dabei wird der Übergang eines binären Diffusionskoeffizienten zur Diffusionsmatrix im mehrkomponentigen Fall dargestellt. Der Fokus wird dann vor allem auf die Diffusionsmatrix und deren Eigenschaften gelegt, sowie deren Vergleichbarkeit mit binären Diffusionskoeffizienten. Diese Untersuchung ist entscheidend für die Interpretation von experimentellen Ergebnissen.

Zunächst wird eine Gleichung für die Entropieproduktion eines System aufgestellt und diese anschließend durch die diffusiven Flussdichten ausgedrückt. Durch lineare Gesetze können die diffusiven Flüsse durch die phänomenologischen Koeffizienten (auch Onsager-Koeffizienten genannt) und den herrschenden thermodynamischen Kräften beschrieben werden. Damit kann dann die Entropieproduktion erneut in einer einfacheren linearen Darstellung geschrieben werden. Anschließend werden die Eigenschaften der Onsager-Matrix, die sich aus den Onsager-Relationen ergeben, erläutert und es wird auf das Transformationsverhalten der diffusiven Flüsse bezüglich unterschiedlicher Referenzgeschwindigkeit eingegangen. Danach wird kurz dargestellt, wie man Gleichungen für die diffusiven Flüsse in der gewohnten Darstellung mit Diffusionskoeffizienten erhält. Dazu wird kurz auf den Zusammenhang der spezifischen Gibbs-Energie und den chemischen Potentialen eingegangen. Durch die Eigenschaften der Onsager-Matrix und der Hesse-Matrix der spezifischen Gibbs-Energie kann dann auf die Eigenschaften der Diffusionsmatrix geschlossen werden, bevor auf die Thermodiffusion in mehrkomponentigen Systemen eingegangen wird und die Unterschiede von binärer und ternärer Thermodiffusion aufgezeigt werden.

2.1 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik und die Entropiebilanz

Für jedes makroskopische System kann die Entropie S eingeführt werden, mit den Eigenschaften

$$dS = dS_e + dS_i , \quad (2.1.1)$$

dabei stellt dS_e die Entropiemenge dar die aus der Umgebung stammt und dS_i die Entropie die in einem System produziert wird. Für ein geschlossenes System, das nur Wärme mit der Umgebung austauscht, ergibt sich die extern zugeführte Entropie zu

$$dS_e = \frac{dQ}{T} \quad (2.1.2)$$

mit der zugeführten Wärme dQ und der absoluten Temperatur T des Systems. Im Falle eines abgeschlossenen Systems gilt also

$$dS \geq \frac{dQ}{T} . \quad (2.1.3)$$

Mann kann dies auch wie folgt ausdrücken

$$S = \int_V \rho s dV \quad (2.1.4)$$

$$\frac{dS_e}{dt} = - \int_{\partial V} \mathbf{j}_{s,tot} d\mathbf{A} \quad (2.1.5)$$

$$\frac{dS_i}{dt} = \int_V \sigma dV \quad (2.1.6)$$

mit der Dichte ρ , der spezifischen Entropie s , dem Volumen V und seinem Rand ∂V , sowie der Entropieproduktion σ und dem totale Entropiefluss $\mathbf{j}_{s,tot}$ pro Flächeneinheit. Somit ergibt sich die Gleichung

$$\int_V \left(\frac{\partial \rho s}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j}_{s,tot} - \sigma \right) dV = 0 . \quad (2.1.7)$$

Führt man nun noch den Entropiefluss \mathbf{j}_s ein, der den Unterschied zwischen dem totale Entropiefluss $\mathbf{j}_{s,tot}$ und dem konvektiven Term $\rho s \mathbf{v}$ angibt,

$$\mathbf{j}_s = \mathbf{j}_{s,tot} - \rho s \mathbf{v} \quad (2.1.8)$$

so erhält man

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div } \mathbf{j}_s + \sigma, \quad \sigma \geq 0 . \quad (2.1.9)$$

Dies stellt nun die lokale Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik dar [33].

Das totale Differential der Entropie s pro Masseneinheit ist durch die Gibbs-Relation

$$Tds = du + pdv - \sum_{k=1}^n \mu_k dc_k \quad (2.1.10)$$

gegeben, mit der inneren Energie u dem Gleichgewichtsdruck p , dem spezifischen Volumen v und dem chemischen Potential μ_k der k -ten Komponente mit deren Massenanteil c_k eines n -komponentigen Gemischs.

Man kann nun annehmen, dass das betrachtete System sich nicht im Gleichgewicht befindet, es aber dennoch ein lokales Gleichgewicht innerhalb eines sehr kleinen Massenelements gibt. Betrachtet man nun ausgehend von der Gibbs-Relation, die Schwerpunktsbewegung eines Massenelements, so ergibt sich

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{dv}{dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dc_k}{dt} . \quad (2.1.11)$$

Um eine Bilanzgleichung für die Entropie zu erhalten wird zunächst angenommen, dass keine externen Kräfte vorliegen, es keine Gradienten im Geschwindigkeitsfeld gibt und chemische Reaktionen ausgeschlossen werden können. Die Ableitungen du/dt und dc_k/dt lassen sich dann gemäß [33] schreiben als,

$$\frac{du}{dt} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div} \mathbf{j}_q - p \frac{dv}{dt} \quad (2.1.12)$$

und

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_k , \quad (2.1.13)$$

dabei beschreibt \mathbf{j}_q den Wärmefluss und \mathbf{j}_k den Diffusionsfluss der k -ten Komponente.

Die Gleichung (2.1.11) lässt sich dann in Form einer Bilanzgleichung gemäß Gleichung (2.1.9) darstellen,

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{j}_q - \sum_k \mu_k \mathbf{j}_k}{T} \right) - \frac{1}{T^2} \mathbf{j}_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_k \mathbf{j}_k \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) , \quad (2.1.14)$$

und es ergibt sich

$$\mathbf{j}_s = \frac{1}{T} \left(\mathbf{j}_q - \sum_k \mu_k \mathbf{j}_k \right) \quad (2.1.15)$$

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \mathbf{j}_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_k \mathbf{j}_k \cdot \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) . \quad (2.1.16)$$

Unter Verwendung der Beziehung

$$T d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = (d\mu_k)_T - \frac{h_k}{T} dT, \quad (2.1.17)$$

wobei h_k die spezifischen Enthalpie der k -ten Komponente ist, ergibt sich für die Entropieproduktion σ

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \mathbf{j}'_q \cdot \nabla T - \frac{1}{T} \sum_k^n \mathbf{j}_k \cdot \nabla (\mu_k)_T \quad (2.1.18)$$

mit dem neuen Fluss \mathbf{j}'_q

$$\mathbf{j}'_q = \mathbf{j}_q - \sum_k^n h_k \mathbf{j}_k. \quad (2.1.19)$$

Der Fluss \mathbf{j}'_q der nun zugehörig zum Temperaturgradienten ist, stellt einen Wärmefluss dar, der zusätzlich einen Term aus den Diffusionsflüssen erhalten hat. Es wird also Wärme durch die Massendiffusion transportiert[33].

Die Definition der Entropieproduktion σ nach Gleichung (2.1.18) kann nun verwendet werden um die Diffusion und Thermoeffusion in mehrkomponentigen Systemen genauer zu betrachten.

2.2 Die linearen Gesetze

Viele irreversible Prozesse können beschrieben werden unter der Annahme, dass die generalisierten Flüsse \mathbf{j} linear von ihren thermodynamischen Kräften \mathbf{x} abhängen [33]. Man schreibt also für eine Koordinate

$$j_i = \sum_k L_{ik} x_k, \quad (2.2.1)$$

dabei sind die Größen L_{ik} die sogenannten phänomenologischen Koeffizienten oder Onsager-Koeffizienten. Wendet man dies für die Entropieproduktion σ innerhalb eines Systems an, die nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nie negativ werden darf, so erhält man

$$\sigma = \sum_i j_i x_i = \sum_{i,k} L_{ik} x_i x_k = \mathbf{x}^T \underline{\underline{\mathbf{L}}} \mathbf{x} \geq 0. \quad (2.2.2)$$

Da Onsager bereits gezeigt hat, dass $\underline{\underline{\mathbf{L}}}$ in den meisten Fällen eine symmetrische Matrix mit $L_{ik} = L_{ki}$, bzw. $\underline{\underline{\mathbf{L}}} = \underline{\underline{\mathbf{L}}}^T$, darstellt [34, 35], sieht man sofort anhand von obiger Gleichung (2.2.2) dass $\underline{\underline{\mathbf{L}}}$ positiv definit bzw. positiv semidefinit sein muss. Daraus folgt, dass $\underline{\underline{\mathbf{L}}}$ reelle Eigenwerte hat, die größer oder gleich Null sein müssen [36]. Im Falle der positiv Definitheit hat dies unter anderem folgende Eigenschaften zur Folge [37]:

- Die Eigenwerte müssen positiv sein:

$$\hat{L}_i > 0 . \quad (2.2.3)$$

- Die Spur der Onsager-Matrix muss positiv sein:

$$\text{sp}(\underline{\underline{\mathbf{L}}}) = \sum_i L_{ii} = \sum_i \hat{L}_i > 0 . \quad (2.2.4)$$

- Die Determinante muss positiv sein:

$$\det(\underline{\underline{\mathbf{L}}}) = \prod_i \hat{L}_i > 0 . \quad (2.2.5)$$

- Die Hauptminoren müssen positiv sein und damit auch die Diagonalelemente

$$L_{ii} > 0 . \quad (2.2.6)$$

- Es muss gelten

$$L_{ii}L_{kk} \geq \frac{1}{4} (L_{ik} + L_{ki})^2 . \quad (2.2.7)$$

Die Diffusionsflüsse \mathbf{j} und die thermodynamischen Kräfte \mathbf{x} können für unterschiedlichen Referenzgeschwindigkeit \mathbf{v}^a angegeben werden, wobei gilt

$$\mathbf{v}^a = \sum_{i=1}^n a_i \mathbf{v}_i, \quad \sum_{i=1}^n a_i = 1 . \quad (2.2.8)$$

Dabei bezeichnen die a_i normierte Gewichtungsfaktoren und \mathbf{v}_i die Geschwindigkeit der i -ten Komponente. Im mechanischen Gleichgewicht ($d\mathbf{v}/dt = 0$), kann man gemäß dem Theorem von Prigogine den Diffusionsfluss in Bezug auf eine willkürliche Referenzgeschwindigkeit \mathbf{v}^a wie folgt schreiben [33]:

$$\mathbf{j}_i^a = \rho_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^a), \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2.2.9)$$

Man erhält so für die Entropieproduktion bei konstanter Temperatur und ohne äußere Kräfte, Effekte die durch Viskosität verursacht werden oder chemische Reaktionen

$$\sigma = - \sum_{i=1}^n \mathbf{j}_i^a \frac{(\nabla \mu_i)_{T,p}}{T} . \quad (2.2.10)$$

Aus den Gleichungen (2.2.8) und (2.2.9) folgt die Beziehung zwischen den Diffusionsflüssen

$$\sum_{i=1}^n \frac{a_i}{c_i} \mathbf{j}_i^a = 0 \quad (2.2.11)$$

Tabelle 2.1: Beispiele von Gewichten a_i für verschiedene Referenzgeschwindigkeit.

a_i (Gewichtungsfaktor)	$\mathbf{v}^a = \sum_{i=1}^n a_i \mathbf{v}_i$ (Referenzgeschwindigkeit)	$\mathbf{j}_i^a = \rho_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^a)$ (Diffusionsfluss)
c_i (Massenanteil)	$\mathbf{v} = \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{v}_i$ (Schwerpunktgeschwindigkeit)	$\mathbf{j}_i = \rho_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{v})$
n_i (Stoffmengenanteil)	$\mathbf{v}^m = \sum_{i=1}^n n_i \mathbf{v}_i$ (mittlere Molgeschwindigkeit)	$\mathbf{j}_i^m = \rho_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^m)$
$\rho_i v_i$ (v_i partielle spezifische Volumen)	$\mathbf{v}^0 = \sum_{i=1}^n \rho_i v_i \mathbf{v}_i$ (mittlere Volumengeschwindigkeit)	$\mathbf{j}_i^0 = \rho_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^0)$

und aus der Gibbs-Duhem-Relation folgt eine Beziehung der thermodynamischen Kräfte

$$\sum_{i=1}^n c_i (\nabla \mu_i)_{T,p} = 0 . \quad (2.2.12)$$

Man kann die abhängigen Größen \mathbf{j}_n^a und $\nabla \mu_n$ aus Gleichung (2.2.10) entfernen und erhält so für die Entropieproduktion in Bezug auf eine willkürliche Referenzgeschwindigkeit \mathbf{v}^a ,

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{j}_i^a \cdot \mathbf{x}_i^a . \quad (2.2.13)$$

Die thermodynamischen Kräfte sind dann gegeben durch den Ausdruck

$$\mathbf{x}_i^a = - \sum_{k=1}^{n-1} A_{ik}^a \frac{(\nabla \mu_k)_{T,p}}{T}, \quad k = 1, 2, \dots, n-1 , \quad (2.2.14)$$

wobei die A_{ik}^a bestimmt sind durch

$$A_{ik}^a = \delta_{ik} + \frac{a_i}{a_n} \frac{c_k}{c_i}, \quad i, k = 1, 2, \dots, n-1 . \quad (2.2.15)$$

In Tabelle 2.1 sind einige Beispiele der Gewichtungsfaktor a_i und deren Referenzgeschwindigkeit \mathbf{v}^a angegeben.

Es ist nun von Vorteil in eine Matrix-Vektor-Schreibweise überzugehen. So soll der Vektor $\mathbf{J} = (\mathbf{j}_1, \mathbf{j}_2, \dots, \mathbf{j}_{n-1})^T$ alle unabhängigen diffusiven Flüsse beinhalten, der Vektor $\mathbf{X} = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{n-1})^T$ alle thermodynamischen Kräfte und der Vektor $\nabla \mu = (\nabla \mu_1, \nabla \mu_2, \dots, \nabla \mu_{n-1})^T$ die Gradienten der chemischen Potentiale. Damit ergeben sich die folgenden Gleichung für die Entropieproduktion, die thermodynamischen Kräfte und Diffusionsflüsse mit einer willkürliche Referenzgeschwindigkeit

a

$$\sigma = \underline{\mathbf{J}}^a \underline{\mathbf{X}}^a \quad (2.2.16)$$

$$\underline{\mathbf{X}}^a = -\underline{\mathbf{A}}^a \frac{(\nabla \mu)_{T,p}}{T} \quad (2.2.17)$$

$$\underline{\mathbf{J}}^a = \underline{\mathbf{L}}^a \underline{\mathbf{X}}^a . \quad (2.2.18)$$

Da aber die Entropieproduktion invariant gegenüber Transformationen der Referenzgeschwindigkeit sein muss, gilt:

$$\sigma = \underline{\mathbf{J}}^a \underline{\mathbf{X}}^a = \underline{\mathbf{J}}^b \underline{\mathbf{X}}^b . \quad (2.2.19)$$

Die Beziehung zwischen den Diffusionsflüssen $\underline{\mathbf{J}}^a$ und $\underline{\mathbf{J}}^b$ ist gegeben durch die Transformationsmatrix $\underline{\mathbf{B}}^{ab}$

$$\underline{\mathbf{J}}^a = \underline{\mathbf{B}}^{ab} \underline{\mathbf{J}}^b \quad (2.2.20)$$

und für die thermodynamischen Kräfte gilt dann

$$\underline{\mathbf{X}}^a = (\underline{\mathbf{B}}^{ba})^T \underline{\mathbf{X}}^b . \quad (2.2.21)$$

Die Onsager-Koeffizienten können ebenfalls durch

$$\underline{\mathbf{L}}^a = \underline{\mathbf{B}}^{ab} \underline{\mathbf{L}}^b (\underline{\mathbf{B}}^{ab})^T \quad (2.2.22)$$

transformiert werden. Die Elemente der $(n-1)$ dimensionalen Transformationsmatrix $\underline{\mathbf{B}}^{ab}$ sind gegeben durch

$$B_{ik}^{ab} = \delta_{ik} + \left(a_n \frac{b_k}{b_n} - a_k \right) \frac{c_i}{c_k}, \quad i, k = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.2.23)$$

und es gilt die Beziehung

$$B_{ik}^{ba} = (B^{ab})_{ik}^{-1} = \delta_{ik} + \left(b_n \frac{a_k}{a_n} - b_k \right) \frac{c_i}{c_k}, \quad i, k = 1, 2, \dots, n-1 . \quad (2.2.24)$$

Eine ausführlichere Behandlung der Transformationen verschiedener Referenzgeschwindigkeit kann in [33] nachgelesen werden.

2.3 Diffusion in multikomponentigen Systemen

Aus den linearen Gesetzen können die Diffusionsflüsse mit Hilfe der generalisierten Kräfte und Onsager-Koeffizienten angegeben werden, siehe Gleichung (2.2.18). In [33] wird auch beschrieben, wie man nun auf einfache Diffusionsgleichungen der Form

$$\underline{\mathbf{J}}^a = -\underline{\mathbf{D}}^{ax} \underline{\nabla} x \quad (2.3.1)$$

für ein System aus n Komponenten kommt, von denen $n - 1$ unabhängig sind. Dabei ist wieder $\underline{\mathbf{J}}^a = (\mathbf{j}_1^a, \mathbf{j}_2^a, \dots, \mathbf{j}_{n-1}^a)^T$ der Vektor der Diffusionsflüsse, $\underline{\underline{\mathbf{D}}}^{ax}$ ein Tensor mit $(n - 1)^2$ Diffusionskoeffizienten und $\underline{\nabla}x = (\nabla x_1, \nabla x_2, \dots, \nabla x_{n-1})^T$ ein Vektor, der die Gradienten des Zusammensetzungsparmeters x beinhaltet, wie z.B. die Dichte ρ_i , den Massenanteil c_i oder den Stoffmengenanteil n_i . Der Index a gibt an, in welchen Referenzrahmen bzw. mit welcher Referenzgeschwindigkeit \mathbf{v}^a die Diffusionsflüsse angegeben werden. Die Gleichung (2.3.1) in einem anderen Referenzrahmen mit der Referenzgeschwindigkeit \mathbf{v}^b lautet

$$\underline{\mathbf{J}}^b = -\underline{\underline{\mathbf{D}}}^{bx} \underline{\nabla}x \quad (2.3.2)$$

und man sieht, dass sich die Diffusionsmatrizen $\underline{\underline{\mathbf{D}}}^{ax}$ und $\underline{\underline{\mathbf{D}}}^{bx}$ zueinander verhalten wie $\underline{\mathbf{J}}^a$ zu $\underline{\mathbf{J}}^b$, siehe Gleichung (2.2.20)

$$\underline{\underline{\mathbf{D}}}^{ax} = \underline{\underline{\mathbf{B}}}^{ab} \underline{\underline{\mathbf{D}}}^{bx} . \quad (2.3.3)$$

Nachdem nun die phänomenologischen Koeffizienten und Diffusionskoeffizienten erläutert wurden, kann man mit den Gleichungen (2.2.17), (2.2.18) und (2.3.1) eine Beziehung zwischen ihnen aufzeigen. Es gilt also

$$\underline{\underline{\mathbf{D}}}^{ax} = \frac{1}{T} \underline{\underline{\mathbf{L}}}^a \underline{\underline{\mathbf{A}}}^a \underline{\underline{\boldsymbol{\mu}}}^x \quad (2.3.4)$$

wobei $\underline{\underline{\boldsymbol{\mu}}}^x$ eine $(n - 1)$ -dimensionale Matrix darstellt mit den Elementen

$$\mu_{ik}^x = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_j}, \quad i, k = 1, 2, \dots, n - 1 \text{ und } j \neq k . \quad (2.3.5)$$

Es bietet sich an dieser Stelle an, die Matrix $\underline{\underline{\mathbf{G}}}^{ax}$ einzuführen, die wie folgt definiert ist:

$$\underline{\underline{\mathbf{G}}}^{ax} = \underline{\underline{\mathbf{A}}}^a \underline{\underline{\boldsymbol{\mu}}}^x \quad (2.3.6)$$

und man erhält so für die Diffusionsmatrix $\underline{\underline{\mathbf{D}}}^{ax}$

$$\underline{\underline{\mathbf{D}}}^{ax} = \frac{1}{T} \underline{\underline{\mathbf{L}}}^a \underline{\underline{\mathbf{G}}}^{ax} . \quad (2.3.7)$$

Wie bereits weiter oben erwähnt lauten die Onsager-Relationen in Abwesenheit eines magnetischen Feldes

$$\underline{\underline{\mathbf{L}}} = \underline{\underline{\mathbf{L}}}^T \quad (2.3.8)$$

und sind unabhängig von der Referenzgeschwindigkeit. Wendet man Gleichung (2.3.7) auf diese Eigenschaft an, so erhält man

$$\underline{\underline{\mathbf{D}}}^{ax} \left(\underline{\underline{\mathbf{G}}}^{ax} \right)^{-1} = \left(\left(\underline{\underline{\mathbf{G}}}^{ax} \right)^{-1} \right)^T \left(\underline{\underline{\mathbf{D}}}^{ax} \right)^T . \quad (2.3.9)$$

Um nun die Diffusionsprozesse in einem mehrkomponentigen System zu beschreiben, muss man sich zunächst eine Basis bezüglich der Referenzgeschwindigkeit und des Parameters der die Zusammensetzung des Gemischs beschreibt wählen. Diese Wahl sei nun die Referenzgeschwindigkeit \mathbf{v}^b und der Vektor $\underline{x} = (x_1, x_2, \dots, x_{n-1})^T$. Man erhält so die zugehörige Diffusionsmatrix $\underline{\underline{\mathbf{D}}}^{bx}$. Dies bedeutet aber nicht, dass man sich auf den Diffusionsfluss $\underline{\mathbf{J}}^b$ und den Zusammensetzungsparametern \underline{x} festlegen muss. Man möchte immer noch die Möglichkeit offen lassen, andere Referenzgeschwindigkeit \mathbf{v}^a und Zusammensetzungsparameter \underline{y} zu verwenden. Dabei stehen die unterschiedlichen Parameter der Zusammensetzung wie folgt in Verbindung:

$$\underline{\nabla} \underline{x} = \underline{\underline{\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{y}}}} \underline{\nabla} \underline{y} \quad (2.3.10)$$

dabei ist $\underline{\underline{\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{y}}}}$ eine $(n-1)$ dimensionale Matrix mit den Elementen $\partial x_i / \partial y_j$. Das bedeutet, man erhält im allgemeinen für den Diffusionsfluss

$$\underline{\mathbf{J}}^a = -\underline{\underline{\mathbf{B}}}^{ab} \underline{\underline{\mathbf{D}}}^{bx} \underline{\underline{\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{y}}}} \underline{\nabla} \underline{y} . \quad (2.3.11)$$

Durch die Festlegung der Referenzgeschwindigkeit \mathbf{v}^b und \underline{x} ist auch gleichzeitig eine Festlegung der Diffusionskoeffizienten $\underline{\underline{\mathbf{D}}}^{bx}$ getroffen worden, unabhängig von der Wahl von \mathbf{v}^a und \underline{y} , die noch immer frei sind.

Es ist einfacher das Diffusionsgesetz für ein n -komponentiges System wie folgt zu schreiben

$$\underline{\mathbf{J}}^a = -\underline{\underline{\mathbf{D}}}^{abx} \underline{\mathbf{Y}}^{abx} \quad (2.3.12)$$

mit den Matrizen

$$\underline{\underline{\mathbf{D}}}^{abx} = \underline{\underline{\mathbf{B}}}^{ab} \underline{\underline{\mathbf{D}}}^{bx} (\underline{\underline{\mathbf{B}}}^{ab})^{-1} , \quad (2.3.13)$$

$$\underline{\mathbf{Y}}^{abx} = \underline{\underline{\mathbf{B}}}^{ab} \underline{\nabla} \underline{x} . \quad (2.3.14)$$

Wie in [33] werden nun für das weitere Vorgehen zur Betrachtung der n -komponentigen Systeme die Basisgewichte $b_k = \rho_k v_k$ (im weiteren Verlauf wird diese Wahl auch mit dem Index $b = 0$ bezeichnet) und $x_k = \rho_k$ verwendet, wobei v_k das partielle spezifische Volumen der Komponente k ist. Dies hat den Vorteil, dass man so wieder einfache Diffusionsgesetze erhält, wie im binären Fall. Nun können die Indizes b und x weggelassen werden und obige Gleichungen schreiben sich als:

$$\underline{\mathbf{J}}^a = -\underline{\underline{\mathbf{D}}}^a \underline{\mathbf{Y}}^a \quad (2.3.15)$$

$$\underline{\underline{\mathbf{D}}}^a = \underline{\underline{\mathbf{B}}}^a \underline{\underline{\mathbf{D}}} (\underline{\underline{\mathbf{B}}}^a)^{-1} \quad (2.3.16)$$

$$\underline{\mathbf{Y}}^a = \underline{\underline{\mathbf{B}}}^a \underline{\nabla} \rho . \quad (2.3.17)$$

Wählt man nun noch den Gewichtungsfaktor $a_k = c_k$, wobei c_k der Massenanteil der Komponente k darstellt, so erhält man für die Gradienten

$$\underline{\mathbf{Y}}_i^a = \rho \underline{\nabla} c_i \quad (2.3.18)$$

Tabelle 2.2: Vektor $\underline{\mathbf{Y}}^a$ der Gradienten in Abhängigkeit der Wahl der Referenzgeschwindigkeit $\mathbf{v}^a = \sum_{k=1}^n a_k \mathbf{v}_k$. Dabei ist $\sum_i N_i = N$ die molare Dichte und M_i die molare Masse.

	$a_k = c_k$ (Massenanteil)	$a_k = n_k$ (Stoffmengenanteil)	$a_k = \rho_k v_k$ (Volumen)
$\underline{\mathbf{Y}}_i^a$	$\rho \nabla c_i$	$M_i N \nabla n_i$	$\nabla \rho_i$

und die Diffusionsgleichung liest sich in der gewohnten Form

$$\underline{\mathbf{J}}_i = -\rho \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla c_k, \quad i = 1, 2, \dots, n-1. \quad (2.3.19)$$

Wählt man hingegen die mittlere Molgeschwindigkeit \mathbf{v}^m , mit $a_k = n_k$, oder die mittlere Volumen Geschwindigkeit \mathbf{v}^0 , mit $a_k = \rho_k v_k$, so erhält man für $\underline{\mathbf{Y}}^a$ die in Tabelle 2.2 aufgeführten Terme.

Der binäre Fall als Spezialfall Im binären Fall wird klar das die Matrizen $\underline{\mathbf{B}}^a$ und $(\underline{\mathbf{B}}^a)^{-1}$ zu einfachen Skalaren werden und sich gegenseitig aufheben. Daraus folgt bei binären Mischungen für den Diffusionskoeffizienten

$$D^a = D \quad (2.3.20)$$

und ist somit unabhängig von der gewählten Referenzgeschwindigkeit \mathbf{v}^a . Im allgemeinen multikomponentigen Fall transformieren sich jedoch die Diffusionsmatrizen $\underline{\mathbf{D}}^a$ gemäß Gleichung (2.3.16) und ihre Einträge sind somit abhängig von der Wahl der Referenzgeschwindigkeit. Dies ist der erste wesentliche Unterschied zwischen einer Diffusionsmatrix und einem binären Diffusionskoeffizienten, den es festzuhalten gilt.

2.3.1 Der Zusammenhang zwischen den chemischen Potentialen und der spezifischen Gibbs-Energie

Bevor nun auf die Diffusionsmatrix und deren Eigenschaften genauer eingegangen werden kann, soll zunächst das totale Differential der spezifischen Gibbs-Energie g betrachtet werden [33]¹, da dies später hilfreich sein wird

$$dg = -s dT + v dp + \sum_{i=1}^{n-1} (\mu_i - \mu_n) dc_i. \quad (2.3.21)$$

¹Man beachte den Unterschied bezüglich der Vorzeichen in [33], hier liegt möglicherweise ein Druckfehler vor ($dg = -s dT - v dp - \sum_{i=1}^{n-1} (\mu_i - \mu_n) dc_i$)

Dabei beschreibt s die spezifische Entropie, $v = \rho^{-1}$ das spezifische Volumen und c_i die Massenanteile. Für die Hesse-Matrix der Gibbs-Energie gilt

$$\frac{\partial}{\partial c_j} \left(\frac{\partial g}{\partial c_i} \right) = \frac{\partial}{\partial c_i} \left(\frac{\partial g}{\partial c_j} \right), \quad i, j = 1, 2, \dots, n-1, \quad (2.3.22)$$

was dann

$$\mu_{ij}^c - \mu_{nj}^c = \mu_{ji}^c - \mu_{ni}^c, \quad i, j = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.3.23)$$

bedeutet, unter Verwendung von Gleichung (2.3.5) für μ_{ij}^c . Entfernt man nun wieder μ_n mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Relation (2.2.12) so erhält man die Beziehungen

$$\left(\underline{\underline{\mathbf{A}^c \underline{\mu}^c}} \right)_{ij} = \left(\underline{\underline{\mathbf{A}^c \underline{\mu}^c}} \right)_{ji}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.3.24)$$

wobei $\underline{\underline{\mathbf{A}^c}}$ durch Gleichung (2.2.15) gegeben ist. Bereits in Gleichung (2.3.6) wurde die Matrix $\underline{\underline{\mathbf{G}^{ax}}} = \underline{\underline{\mathbf{A}^a \underline{\mu}^x}}$ eingeführt, so kann man obige Gleichung auch schreiben als

$$\underline{\underline{\mathbf{G}^{cc}}} = (\underline{\underline{\mathbf{G}^{cc}}})^T, \quad (2.3.25)$$

womit gezeigt ist, dass $\underline{\underline{\mathbf{G}^{cc}}}$ symmetrisch ist. Die Einträge der Matrix $\underline{\underline{\mathbf{G}^{cc}}}$ stellen also die zweiten partiellen Ableitungen der spezifischen Gibbs-Energie g nach den Konzentrationen c_i, c_j dar, was den Ableitungen der chemischen Potentiale μ_i nach den Konzentrationen c_j entspricht.

Zur einfacheren Darstellung wurde hier als Parameter der Zusammensetzung der Massenanteil ($x_k = c_k$) und als Referenzgeschwindigkeit die Schwerpunktgeschwindigkeit ($a_k = c_k$) gewählt. Gleiches gilt jedoch auch für die bereits oben getroffene Wahl $x_k = \rho_k$ und $a_k = \rho_k v_k$ (weiterhin als 0 bezeichnet), mit der Dichte als Zusammensetzungsparameter und der mittleren Volumengeschwindigkeit als Referenzgeschwindigkeit.

Die symmetrischen Matrizen $\underline{\underline{\mathbf{G}^{cc}}}$ und $\underline{\underline{\mathbf{G}^{0\rho}}}$ stellen die Hesse-Matrizen der spezifischen Gibbs-Energie g dar, und es gilt

$$G_{ij}^{cc} = \frac{\partial^2 g}{\partial c_j \partial c_i}, \quad \text{bzw.} \quad G_{ij}^{0\rho} = \frac{\partial^2 g}{\partial \rho_j \partial \rho_i}. \quad (2.3.26)$$

Aus thermodynamischen Stabilitätsgründen müssen diese Matrizen positiv definit sein [38], da man sonst in den Bereich der Phasenseparation kommt.

2.3.2 Eigenschaften der Diffusionsmatrix

Betrachtet man nun erneut die Gleichung (2.3.7)

$$\underline{\underline{\mathbf{D}}} = \frac{1}{T} \underline{\underline{\mathbf{L}}} \underline{\underline{\mathbf{G}}}, \quad (2.3.27)$$

die den Zusammenhang von Diffusionsmatrix $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$, Onsager-Matrix $\underline{\underline{\mathbf{L}}}$ und den Ableitungen der Gibbs-Energie $\underline{\underline{\mathbf{G}}}$ wieder gibt, so kann man Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Diffusionsmatrix ziehen. Dabei wurde wieder wie schon zuvor $x_k = \rho_k$ und $b_k = \rho_k v_k$ gewählt. Es wurde bereits gezeigt, dass sowohl die Matrix der Onsager-Koeffizienten $\underline{\underline{\mathbf{L}}}$ als auch die Matrix $\underline{\underline{\mathbf{G}}}$ symmetrisch und positiv definit sind.

Das Produkt zweier symmetrischer, positiv definiter Matrizen muss aber weder symmetrisch, noch positiv definit sein, wie in [37] gezeigt wird. Die einzige Eigenschaft die vererbt wird ist, dass die resultierende Matrix reelle und positive Eigenwerte haben muss. Da die Determinante einer Matrix das Produkt ihrer Eigenwerte ist, gilt also

$$\det(\underline{\underline{\mathbf{D}}}) = \frac{1}{T^{n-1}} \det(\underline{\underline{\mathbf{L}}}) \det(\underline{\underline{\mathbf{G}}}) \quad (2.3.28)$$

$$\prod_i^{n-1} \hat{D}_i = \frac{1}{T^{n-1}} \prod_j^{n-1} \hat{L}_j \hat{G}_j > 0 \quad (2.3.29)$$

dabei beschreibt $n - 1$ die Dimension der Matrizen, d.h. die Anzahl unabhängiger Komponenten und die mit \hat{X} gekennzeichneten Größen die Eigenwerte der Matrix $\underline{\underline{\mathbf{X}}}$. Die Eigenwerte der Diffusionsmatrix sind auch invariant gegenüber der Wahl der Referenzgeschwindigkeit a_k wie aus Gleichung (2.3.16) hervorgeht, da es sich um ähnliche Matrizen handelt.

Für ein ternäres System, das thermodynamisch stabil ist, lassen sich daraus folgende Bedingungen an die Diffusionsmatrix fordern:

- Die Eigenwerte müssen positiv sein:

$$\hat{D}_1 > 0, \quad \hat{D}_2 > 0. \quad (2.3.30)$$

- Die Spur muss positiv sein:

$$\text{sp}(\underline{\underline{\mathbf{D}}}) = D_{11} + D_{22} = \hat{D}_1 + \hat{D}_2 > 0. \quad (2.3.31)$$

- Die Determinante muss positiv sein:

$$\det(\underline{\underline{\mathbf{D}}}) = D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21} = \hat{D}_1\hat{D}_2 > 0. \quad (2.3.32)$$

- Die Diskriminante muss positiv sein:

$$(\text{sp}(\underline{\underline{\mathbf{D}}}))^2 - 4 \det(\underline{\underline{\mathbf{D}}}) = (\hat{D}_1 - \hat{D}_2)^2 > 0. \quad (2.3.33)$$

Eine Forderung nach positiven Diagonalelemente $D_{ii} > 0$ ist dadurch nicht gerechtfertigt [39]. Dadurch unterscheiden sich die Diagonalelemente der Diffusionsmatrix wesentlich von binären Diffusionskoeffizienten.

2.4 Thermodiffusion in multikomponentigen Systemen

Es sollen nun die Phänomene in n -komponentigen Systemen untersucht werden, bei denen die Konzentration und Temperatur lokal nicht homogen innerhalb des Systems sind. Dabei wird angenommen, dass es sich um isotrope Flüssigkeiten ohne Berücksichtigung von Effekten, die durch die Viskosität oder äussere Kräften hervorgerufen werden. Wird das System zudem als isobar angenommen, so folgt für die Entropieproduktion σ aus Gleichung (2.1.18)

$$\sigma = -\mathbf{j}'_q \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{j}_k \frac{(\nabla(\mu_k - \mu_n))_{T,p}}{T} . \quad (2.4.1)$$

Dabei ist

$$\mathbf{j}'_q = \mathbf{j}_q - \sum_{k=1}^n h_k \mathbf{j}_k \quad (2.4.2)$$

der reduzierte Wärmefluss mit der partiellen spezifischen Enthalpie h_k der k -ten Komponente. Man kann mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Relation (p und T sind konstant)

$$\sum_{k=1}^n c_k \delta \mu_k = 0 \quad (2.4.3)$$

aus obiger Gleichung (2.4.1) μ_n entfernen und erhält dann

$$\sigma = -\mathbf{j}'_q \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{j}_k \frac{A_{km} (\nabla \mu_m)_{T,p}}{T} \quad (2.4.4)$$

wobei gilt

$$A_{km} = \delta_{km} + \frac{c_m}{c_n}, \quad \text{mit } k, m = 1, 2, \dots, n-1, \quad (2.4.5)$$

da wieder $a_k = c_k$ und die Schwerpunktgeschwindigkeit als Referenzgeschwindigkeit gewählt wurde. Die Gradienten des chemischen Potentials $(\nabla \mu_m)_{T,p}$ können durch Gradienten der Konzentrationen c_i ersetzt werden

$$(\nabla \mu_m)_{T,p} = \sum_{i=1}^{n-1} \mu_{mi}^c \nabla c_i, \quad \text{mit } m = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.4.6)$$

dabei ist wieder

$$\mu_{mi}^c = \left(\frac{\partial \mu_m}{\partial c_i} \right)_{T,p,c_j}, \quad i \neq j . \quad (2.4.7)$$

Somit können die phänomenologischen Gleichungen wie folgt geschrieben werden

$$\mathbf{j}'_q = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{k,m,j=1}^{n-1} L_{qk} \frac{A_{km} \mu_{mj}^c \nabla c_j}{T} \quad (2.4.8)$$

$$\mathbf{j}_i = -L_{iq} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{k,m,j=1}^{n-1} L_{ik} \frac{A_{km} \mu_{mj}^c \nabla c_j}{T} \quad (2.4.9)$$

mit den Indizes $i, k, m = 1, 2, \dots, n-1$ und den Onsager-Relationen

$$L_{iq} = L_{qi}, \quad L_{ik} = L_{ki}, \quad i, k = 1, 2, \dots, n-1. \quad (2.4.10)$$

Die Koeffizienten L_{qq} repräsentieren die Wärmeleitung und die Koeffizienten L_{ik} die Diffusion. Des weiteren beschreiben die Koeffizienten L_{iq} den Massenfluss hervorgerufen durch einen Temperaturgradienten, der Ludwig-Soret Effekt [1, 2], während dagegen die Koeffizienten L_{qk} den Wärmefluss aufgrund eines Konzentrationsgradienten darstellen, den sogenannten Dufour-Effekt [40]. Dabei soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass von einer isotropen Flüssigkeit ausgegangen wird, denn nur dann sind die Koeffizienten L_{qq} , L_{qk} , L_{iq} und L_{ik} einfache Skalare.

2.5 Binäre und ternäre Thermodiffusion

Der Dufour-Effekt kann in den meisten Fällen in Flüssigkeiten vernachlässigt werden und Gleichung (2.4.8) wird zu

$$\mathbf{j}'_q = -\lambda_{th} \nabla T, \quad (2.5.1)$$

wobei $\lambda_{th} = L_{qq}/T^2$ den Wärmeleitungskoeffizienten darstellt. Unter Verwendung der Koeffizienten

$$D_T = \frac{L_{1q}}{\rho c(1-c)T^2} \quad (2.5.2)$$

$$D = \frac{L_{11} \mu_{11}^c}{\rho(1-c)T} \quad (2.5.3)$$

schreibt sich Gleichung (2.4.9) für eine binäre Mischung in der bekannten Form

$$\mathbf{j} = -\rho(D \nabla c + c(1-c)D_T \nabla T) \quad (2.5.4)$$

dabei ist ρ die Dichte, c die unabhängige Konzentration (Massenanteil), D der Diffusionskoeffizient und D_T der Thermodiffusionskoeffizient. Im stationären Zustand, $\mathbf{j} = 0$, kann man dann den Soret-Koeffizienten S_T definieren,

$$\nabla c = -c(1-c)S_T \nabla T \quad (2.5.5)$$

$$\Rightarrow S_T = \frac{D_T}{D}, \quad (2.5.6)$$

der angibt, welcher Konzentrationsgradient bei einem bestimmten angelegten Temperaturgradienten aufgebaut werden kann [33].

Im Fall eines ternären Gemischs erhält man zwei Gleichungen für den diffusiven Massenfluss, da man aufgrund der Massenerhaltung ($c_1 + c_2 + c_3 = 1$) zwei unabhängige Konzentration c_1 und c_2 hat. Es gilt

$$\mathbf{j}_1 = -\rho(D_{11}\nabla c_1 + D_{12}\nabla c_2 + D'_{T,1}\nabla T) \quad (2.5.7)$$

$$\mathbf{j}_2 = -\rho(D_{21}\nabla c_1 + D_{22}\nabla c_2 + D'_{T,2}\nabla T) . \quad (2.5.8)$$

Mit den Vektoren des Massenflusses $\underline{\mathbf{J}} = (\mathbf{j}_1, \mathbf{j}_2)^T$, der Konzentrationsgradienten $\underline{\nabla c} = (\nabla c_1, \nabla c_2)^T$, der Thermodiffusionskoeffizienten $\underline{D}'_T = (D'_{T,1}, D'_{T,2})^T$ und der Diffusionsmatrix $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ wird daraus die kompakte Darstellung

$$\underline{\mathbf{J}} = -\rho(\underline{\underline{\mathbf{D}}} \underline{\nabla c} + \underline{D}'_T \nabla T) . \quad (2.5.9)$$

Auch hier lassen sich im stationären Zustand die Soret Koeffizienten der unabhängigen Konzentration definieren:

$$\underline{\nabla c} = -\underline{S}'_T \nabla T \quad (2.5.10)$$

$$\Rightarrow \underline{S}_T = \underline{\underline{\mathbf{D}}}^{-1} \underline{D}'_T \quad (2.5.11)$$

oder ausgeschrieben

$$S'_{T,1} = \frac{D'_{T,1}D_{22} - D'_{T,2}D_{12}}{D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21}} \quad (2.5.12)$$

$$S'_{T,2} = \frac{D'_{T,2}D_{11} - D'_{T,1}D_{21}}{D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21}} . \quad (2.5.13)$$

Man beachte hier das Fehlen des Faktors $c(1-c)$, wie er in der Definition der binären Soret-Koeffizienten auftritt. Im ternären oder multikomponentigen Fall ist eine derartige Beschreiben nicht möglich, weshalb die ternären Soret-Koeffizienten mit einem ' markiert werden um diesen Unterschied zu berücksichtigen. Analoges gilt für die Thermodiffusionskoeffizienten.

Da es nun mehrere Kombinationen von unabhängigen Konzentrationen gibt, können diese ineinander umgerechnet werden. Sind also die Transportkoeffizienten in der Basis (c_1, c_2) angegeben und möchte man diese in die Basis $(\tilde{c}_1, \tilde{c}_2)$ umrechnen [25], so geschieht dies über die Transformationsmatrix $\underline{\underline{\mathbf{Q}}}$ mit den Elementen

$$Q_{ij} = \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial c_j} . \quad (2.5.14)$$

Daraus folgt für die in Gleichung (2.5.9) definierten Vektoren

$$\underline{\tilde{\mathbf{J}}} = \underline{\underline{\mathbf{Q}}} \underline{\mathbf{J}} \quad (2.5.15)$$

$$\underline{\nabla \tilde{c}} = \underline{\underline{\mathbf{Q}}} \underline{\nabla c} \quad (2.5.16)$$

$$\underline{\tilde{D}}'_T = \underline{\underline{\mathbf{Q}}} \underline{D}'_T \quad (2.5.17)$$

und für die Diffusionsmatrix gilt

$$\underline{\underline{\tilde{D}}} = \underline{\underline{Q}} \underline{\underline{D}} \underline{\underline{Q}}^{-1} . \quad (2.5.18)$$

2.6 Vergleichbarkeit von binären Diffusionskoeffizienten und multikomponentigen Diffusionsmatrizen

Wie bereits in den Gleichungen (2.3.15) bis (2.3.17) und (2.5.18) gezeigt wurde, hängen die Einträge der Diffusionsmatrix sowohl von der Wahl der Referenzgeschwindigkeit \mathbf{v}^a als auch von der Wahl der unabhängigen Konzentrationen ab. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu den binären Diffusionskoeffizienten D , die unabhängig von der Referenzgeschwindigkeit und den gewählten Zusammensetzungsparameter sind, siehe Gleichung (2.3.20). Zudem müssen binäre Diffusionskoeffizienten stets positiv sein. Dies ist für die Elemente der Diffusionsmatrix $\underline{\underline{D}}$ nicht zwangsläufig gewährleistet, wie bereits in Abschnitt 2.3.2 dargestellt wurde. Und auch die Werte der Diagonalelemente können negativ werden, wie dies von Miller in [39] bereits gezeigt wurde. Es lässt sich durch diese unterschiedlichen Eigenschaften und Forderungen ein binärer Diffusionskoeffizient nicht mit den Elementen der Diffusionsmatrix vergleichen.

Die Diffusionsmatrix besitzt jedoch Größen, die die gleichen Anforderungen wie binäre Diffusionskoeffizienten erfüllen, d.h. sie sind stets positiv, reell und invariant bezüglich der Transformation des Referenzsystems. Genau diese Eigenschaft erfüllen die Eigenwerte \hat{D}_i der Diffusionsmatrix. Aus Gleichung (2.3.27) bzw. Gleichung (2.3.30) geht hervor, dass die Eigenwerte eines thermodynamisch stabilen Systems reell und positiv sind. Die Forderung der Invarianz gegenüber Transformation des Referenzsystems sind durch die Gleichungen (2.3.16) und (2.5.18) gegeben, denn aus diesen Gleichungen folgt, dass es sich um ähnliche Matrizen handelt. Dies hat zur Folge, dass die Eigenwerte erhalten bleiben und daher unabhängig von der Wahl des Referenzsystems sind. Es sollten daher binäre Diffusionskoeffizienten nur mit den Eigenwerten der Diffusionsmatrix verglichen werden, da sie die selben Eigenschaften besitzen. Dies verdeutlicht einmal mehr die zunehmende Komplexität des Übergangs von binären zu ternären Gemischen.

Der Unterschied wird noch deutlicher wenn man den Einfluss der Nichtdiagonalelemente, der Kreuzkoeffizienten, untersucht. Geht man von einem ternären Gemisch aus und betrachtet nur die Fick'sche Diffusion, so ergibt sich für die diffusiven Flüsse der unabhängig Konzentration c_1 und c_2

$$\mathbf{j}_1 = -\rho(D_{11}\nabla c_1 + D_{12}\nabla c_2) \quad (2.6.1)$$

$$\mathbf{j}_2 = -\rho(D_{21}\nabla c_1 + D_{22}\nabla c_2) . \quad (2.6.2)$$

2.6 Vergleichbarkeit von binären und multikomponentigen Diffusionskoeffizienten

Nimmt man an, dass der Gradient einer Komponente nahezu verschwindet, z.B. $\nabla c_1 \approx 0$, folgt daraus für den Fluss dieser Komponente

$$\mathbf{j}_1 = -\rho D_{12} \nabla c_2, \quad (2.6.3)$$

d.h. obwohl der eigene Konzentrationsgradient verschwunden ist, ergibt sich dennoch ein Fluss der Substanz aufgrund des Gradienten ∇c_2 und dem Kreuzkoeffizienten D_{12} . Dies nennt man die *osmotische Diffusion*. Für die Komponente 1 kann es auch trotz vorhandener Konzentrationsgradienten zu keinem resultierenden Fluss kommen, wenn die beiden Terme auf der rechten Seite sich gegenseitig aufheben. Es gilt also in diesem Fall

$$D_{11} \nabla c_1 = -D_{12} \nabla c_2 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{j}_1 = 0, \quad (2.6.4)$$

und man spricht von einer *Diffusionsbarriere*. Der interessanteste Fall jedoch ist, wenn folgenden Voraussetzungen erfüllt sind:

$$\frac{\mathbf{j}_1}{-\nabla c_1} < 0, \quad (2.6.5)$$

$$D_{11} \nabla c_1 < D_{12} \nabla c_2, \quad (2.6.6)$$

$$\frac{\nabla c_2}{\nabla c_1} < 0. \quad (2.6.7)$$

In diesem Fall kommt es zur sogenannte *inversen Diffusion* und der Massenfluss einer Substanz fließt in Richtung ihres eigenen Konzentrationsgradienten [38, 41]. Das unterschiedliche diffusive Verhalten von binären und ternären Systemen ist noch einmal in Abbildung 2.1 skizziert.

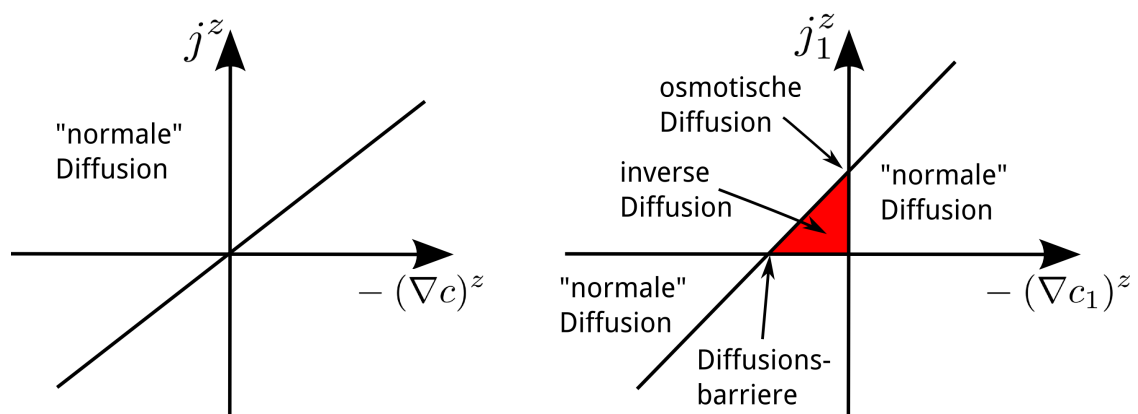


Abbildung 2.1: Skizzierung der Interaktionseffekte bei ternären Gemischen. Als Beispiel ist die z -Komponente der diffusiven Flussdichte der Komponente c bzw. c_1 gegen den negativen Wert ihres Gradienten aufgetragen. Links: Das normale Diffusionsverhalten eines binären Gemischs. Rechts: Das Diffusionsverhalten eines ternären Gemischs, mit der osmotische sowie inversen Diffusion, als auch der Diffusionsbarriere.

Kapitel **3**

Experiment

3.1 Das Prinzip der „Optical Beam Deflection“-Technik

Das hier angewendete Messprinzip beruht auf der Strahlablenkung von Licht in einem Brechungsindexgradienten („Optical Beam Deflection“, OBD). Dieser Brechungsindexgradient innerhalb der Messzelle hat zwei Ursachen: den angelegten Temperaturgradienten und den aufgrund des Soret-Effektes daraus resultierenden Konzentrationsgradient bzw. den Konzentrationsgradienten. Die Ablenkung des Laserstrahls kann dann zeitlich aufgelöst detektiert und daraus die Transportkoeffizienten bestimmt werden. In Abbildung 3.1 ist dieses Prinzip mit zwei Laserstrahlen, wie sie später im Experiment verwendet werden, skizziert. Die Messzelle selbst besteht aus einem Glasrahmen und zwei Kupferplatten, die temperiert werden können.

Für ein Experiment mit einem binären Gemisch genügt ein Laserstrahl zur Durchführung und wird erfolgreich zur Bestimmung von Transportkoeffizienten eingesetzt. So wurde bereits 1977 von Giglio und Vendramini [42] diese Technik zur Bestimmung von Soret- und Diffusionskoeffizienten beschrieben. Später wurde damit von Kolodner et al. [15] das System Ethanol-Wasser untersucht. Derzeit gilt die OBD-Technik als etabliert und wird in verschiedenen Gruppen erfolgreich eingesetzt [43–47].

Um ternäre Mischung mit Hilfe des Prinzips der optischen Strahlablenkung zu untersuchen, ist etwas mehr Aufwand notwendig. Da man im ternären Fall zwei unabhängige Konzentrationen und daher auch zwei Gleichungen für den diffusiven Massenfluss hat, siehe Gleichungen (2.5.7) und (2.5.8) bzw. (2.5.9), genügt die Aufzeichnung der Ablenkung eines Laserstrahls nicht mehr um genügend Information über das System zu sammeln. Haugen und Firoozabadi [48] schlugen daher vor, zusätzlich einen zweiten Laser mit unterschiedlicher Wellenlänge zu verwenden, um

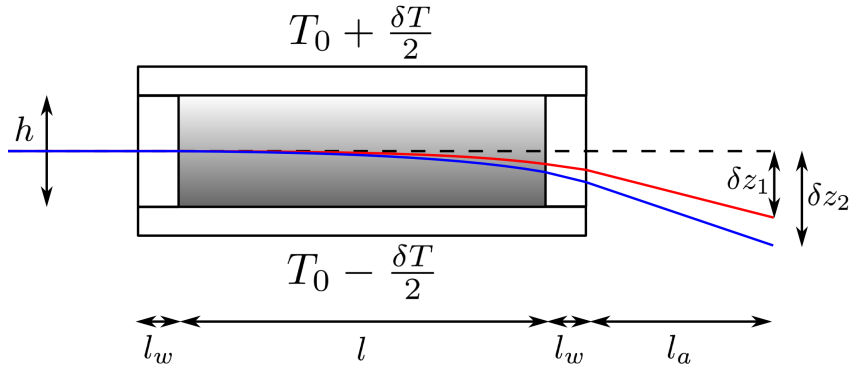


Abbildung 3.1: Skizzierung des Prinzips der OBD-Technik. Ein Laserstrahl passiert zunächst bei der Gleichgewichtstemperatur $T_0 = 25\text{ °C}$ die Messzelle. Wird nun zwischen der Ober- und Unterseite ein Temperaturgradient $\delta T/h$ erzeugt, so ändert sich der Brechungsindex und der Laserstrahl erfährt eine Ablenkung. Aufgrund des Soret-Effekts entsteht ein Konzentrationsgradient in der Probe, der wiederum einen Brechungsindexgradienten erzeugt. Der Laserstrahl wird ein zweites mal abgelenkt. Die Ablenkung δz wird dann zeitlich aufgelöst detektiert. Der Laserstrahl muss dabei das Probenvolumen mit der Länge l , Höhe h und dem Brechungsindex n passieren, sowie das Glasfenster mit der Dicke l_w und dessen Brechungsindex n_w . Bevor der Strahl detektiert wird, passiert er die Strecke l_a an Luft mit dem Brechungsindex n_a . In dieser Skizze sind zwei Laserstrahlen unterschiedlicher Wellenlänge eingezeichnet, wie sie in einem ternären Experiment benötigt werden.

anschließend das gekoppelte Gleichungssystem der Änderungen der Konzentrationen lösen zu können.

3.2 Aufbau der OBD-Apparatur

Eine erste Version der Zweifarben-OBD-Apparatur wurde bereits von Königer et al. aufgebaut und in [25, 26] beschreiben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese dann kontinuierlich bezüglich der Temperaturregelung und Strahlstabilisierung weiterentwickelt. Die beiden Diodenlaser arbeiten im sichtbaren Wellenlängenbereich. Zum einen im roten Bereich, bei $\lambda_{635} = 635\text{ nm}$ (Schäfter und Kirchhoff, 51nanoFCM-635) und zum anderen nahe der UV-Absorption von aromatischen π -Elektronensystemen bei $\lambda_{405} = 405\text{ nm}$ (Sharp, GH04P21A2GE). Diese Wahl der Wellenlängen hat den Vorteil einer ausgeprägten Brechungsindexdispersion von organischen Komponenten. Mit Hilfe eines Strahlteilers werden die Laserstrahlen des fasergekoppelten roten Lasers und des blauen Lasers kombiniert und in eine „Single-Mode“-Faser (Schäfter und Kirchhoff, SMC-400-2,6-NA012-3-APC-0-300)

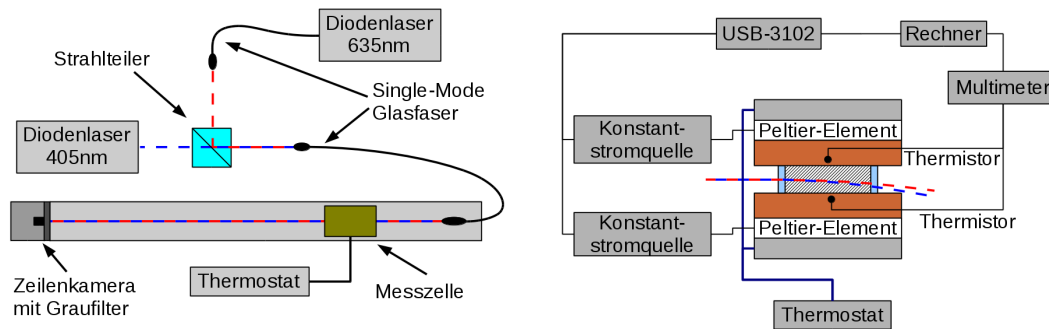


Abbildung 3.2: Skizze der OBD-Apparatur.

einkoppelt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Faser ihre „Single-Mode“ Eigenschaft für beide Wellenlängen beibehält, zulasten der Intensität des roten Lasers. Durch einen justierbaren Kollimator auf einer Aluminium-Profileschiene (*Linor*, X95) werden die Laserstrahlen wieder ausgekoppelt. Das Einkoppeln der beiden Laser in eine Faser bringt den Vorteil der zusätzliche Stabilität im Hinblick auf die Strahlführung mit sich. Am anderen Ende der Profilschiene ist eine Zeilenkamera (*Spectronic Devices*, Kameraplatine USB-Board-TCD1304) angebracht, um die Ablenkung der Laser zu detektieren und aufzuzeichnen. Dies geschieht durch abwechselndes An- und Ausschalten der beiden Laser, wobei jeweils die Position der Laserstrahlen durch Anfitzen einer Gauß-Funktion an das gemessenen Intensitätsprofil auf der Zeilenkamera bestimmt wird. Zur thermischen Entkopplung der Profilschiene vom optischen Tisch sind am Anfang und Ende, in der Entfernung von einem Viertel der Gesamtlänge der Schiene, Styropor[®]-Streifen untergelegt.

Im Abstand $l_a = 1.32\text{ m}$ vor der Zeilenkamera befindet sich die Messzelle. Diese besteht im Wesentlichen aus zwei Kupferplatten, gefertigt von der *Mechanikwerkstatt der Universität Bayreuth*. Zwischen den beiden Kupferplatten befindet sich ein sonderangefertigter Küvettenrahmen (*Hellma*, 690.295-OS) mit einer geometrischen Weglänge von $l = 10\text{ mm}$. Zusätzlich befindet sich zwischen dem Küvettenrahmen und der Kupferplatten jeweils ein Teflon[®]-Rahmen mit einer Schichtdicke von $100\text{ }\mu\text{m}$ als Dichtung. Dadurch ergibt sich eine Gesamthöhe von $h = 1.43\text{ mm}$. Die beiden Kupferplatten werden mit vier Schrauben verbunden und so das Probenvolumen verschlossen. Um ein Zerbrechen der Küvette zu verhindern, werden die Schrauben abwechselnd diagonal und schrittweise mit Hilfe eines Drehmomentschlüssels festgezogen. Es zeigte sich durch einfaches Ausprobieren, dass eine maximale Belastung von 50 cN m nicht überschritten werden sollte. Durch Messen der Höhe der einzelnen Kupferplatten und der gesamten, zusammengesetzten Messzelle mit einer Mikrometerschraube kann die Höhe h des Probenvolumens für jede Messung nochmals genau bestimmt werden. Die fertige Zelle kann dann durch an den

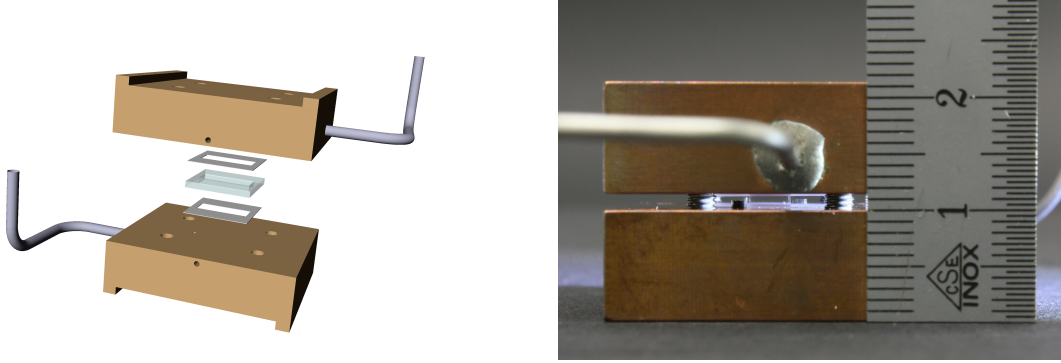


Abbildung 3.3: Darstellung der Messzelle. Links: Eine 3D-Zeichnung der Messzelle, mit den zwei Kupferplatte, dem Glasrahmen und den zwei Teflon[®]-Rahmen als Dichtungen. Ebenfalls zu erkennen sind die Bohrungen, in die die Thermistoren zur Temperaturmessung versenkt werden, sowie die Kapillaren mit denen die Zelle befüllt wird. Die Zeichnung wurde mit *FreeCAD* erstellt. Rechts: Die tatsächliche, zusammengebaute Messzelle mit einer cm-Skala als Größenvergleich. In der Mitte ist der Glasrahmen zu erkennen, mit dem Probenvolumen. Im Experiment passiert der Laserstrahl die Messzelle senkrecht zur Zeichenebene.

Seiten angebrachte Edelstahlkapillaren mit gasdichten Spritzen (*Hamilton*, 2.5 mL) befüllt werden. In Abbildung 3.3 ist eine die Messzelle dargestellt.

Die gefüllte Messzelle wird in eine Halterung auf der Profilschiene eingesetzt. Mit Hilfe von Peltier-Elementen (*Quick Cool*, QC-71-1.4-8.5-M) können die Kupferplatten unabhängige voneinander temperiert werden. Als Wärmetauscher werden mit Wasser durchflossene Aluminium-Blöcke verwendet. Das Kühlwasser wird durch einen Badthermostaten (*Julabo*, F32) auf $T = 15^\circ\text{C}$ geregelt. Zur besseren thermischen Ankopplung wird Wärmeleitpaste auf die Peltier-Elemente aufgebracht und durch zwei Spiralfedern werden die Temperiervorrichtung und die Messzelle zusammengedrückt. Die Messung der Temperatur wird durch zwei $10\text{ k}\Omega$ Thermistoren (*Epcos*, NTC B57540G0103F00) und einem Multimeter (*Keithley*, Multimeter/Data Acquisition System 2701E) realisiert. Das Multimeter ist über eine RS-232 Schnittstelle mit einem Rechner verbunden und kann damit ausgelesen werden. Die Thermistoren wurden in einem Aluminiumblock und mit Hilfe des Badthermostaten, eines Präzisionsthermometers (*Dostmann electronic GmbH*, Seriennummer: P100 080849) und der *Steinhart-Hart-Gleichung* kalibriert. Diese ist gegeben durch

$$\frac{1}{T - T_0} = \chi_1 + \chi_2 \ln(R) + \chi_3 (\ln(R))^3, \quad (3.2.1)$$

wobei R der gemessene Widerstand des Thermistors darstellt und $T_0 = -273.15^\circ\text{C}$ ist [49]. Die Parameter χ_i charakterisieren dann den Thermistor. Das Präzisionsthermometer erreicht eine Genauigkeit von $\pm 0.03\text{ K}$ in dem Kalibrierbereich von

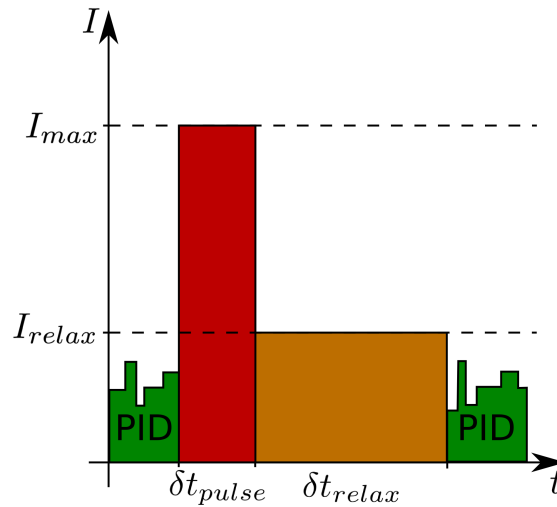


Abbildung 3.4: Skizze der Ausführung des Temperatursprungs an einem Peltier-Element. Bevor der Temperatursprung ausgeführt wird, sind die PID-Regler aktiv. Wird nun das Kommando zum Sprung gegeben, wird die PID-Regelung ausgesetzt. Dann wird ein Heiz- bzw. Kühlpuls für die Zeit δt_{pulse} bei maximal Strom I_{max} an das Peltier-Element ausgegeben. Anschließend wird bei einem niedrigen konstanten Strom I_{relax} für die Dauer δt_{relax} der Strom gehalten. Dies soll bewirken, dass das System sich nahezu wieder im Gleichgewicht befindet, bevor die PID-Regelung wieder einsetzt.

5 °C bis 60 °C und die Thermistoren weichen nach der Kalibrierung nur noch um wenige Millikelvin voneinander ab.

Die Zeilenkamera besteht nach Herstellerangaben aus 3648 Pixel mit einer Höhe von 8 μm pro Pixel. Die Höhe der Pixel konnte durch einfaches Verfahren der Laserhöhe mit Hilfe einer Mikrometerschraube überprüft werden. Die Messung ergab eine Pixelhöhe von $8.043 \pm 0.002 \mu\text{m}$ mit der Standardabweichung als Fehlerangabe. Der Fokus des auskoppelnden Kollimators auf der Profilschiene wurde so eingestellt, dass in der Mitte des Probenvolumens die Strahlbreiten möglichst schmal und gleich groß sind, aber auch gleichzeitig am Ort der Kamera nicht zu breit werden. Als Kompromiss wurde erreicht, dass der blaue Laser in der Mitte der Probe eine Halbwertsbreite (FWHM) von 307 μm und der rote Laser von 267 μm hat. Die Maxima der Laserprofile weisen am Ort der Messzelle einen Versatz von 24 μm auf, der durch die aufgrund der Dispersion leicht verschiedene Brechung beim Austritt der Laserstrahlen an der verkippten Steckerendfläche (APC-Stecker) der Faser verursacht wird.

In der ursprünglichen Version des OBD-Aufbaus von Königer et al. [25, 26] wurde die Temperatur der beiden Kupferplatten der Messzelle durch kommerzielle Temperaturregler gesteuert. Diese zeigten jedoch beim ausführen des Temperatursprungs

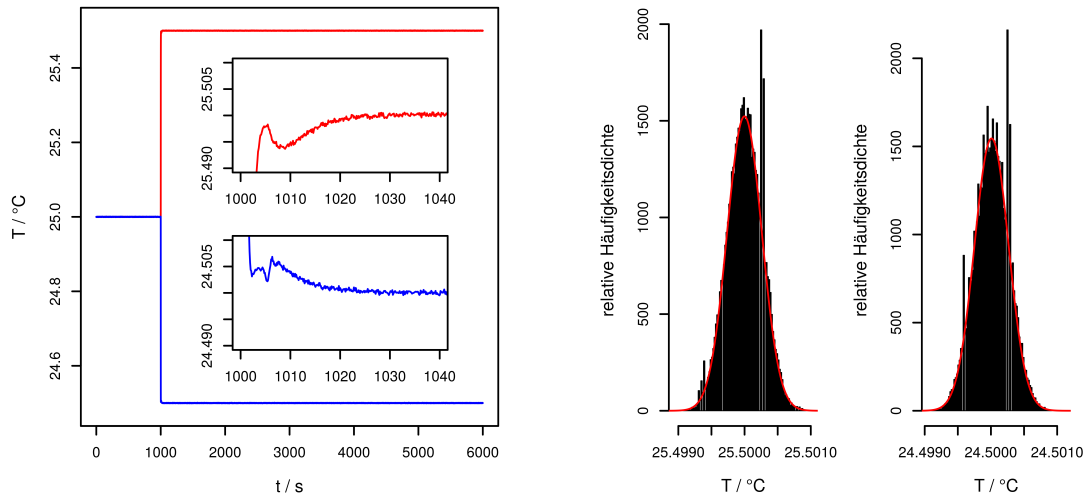


Abbildung 3.5: Exemplarische Rohdaten eines gemessenen Temperaturverlauf mit einer symmetrischen Mischung (Massenanteil) von nC12-IBB-THN. Links: Die gemessenen Temperatur der oberen (rot) und unteren (blau) Kupferplatte. Nach 1000 s bei 25 °C wurde ein Temperaturgradient mit $\delta T = 1$ K angelegt. Rechts: Histogramm der gemessenen Temperaturen der oberen (links) und unteren (rechts) Platte mit $t > 1020$ s. Zusätzlich ist jeweils noch eine an die Rohdaten angefitzte Normalverteilung (rot) eingezeichnet. Die Ausreißer und fehlenden Balken sind auf die Auflösung der gemessenen Temperatur zurückzuführen.

ein deutliches, nicht zu vernachlässigendes überschießen der Zieltemperaturen und brauchten daher eine längere Zeit, bis der Temperaturgradient stabil aufgebaut war. Dadurch kann es unter Umständen schwierig werden, das thermische Signal und das Konzentrationssignal zu trennen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Temperaturregelung entwickelt. Das neue Konzept der Temperatursteuerung beruht auf einer am Messrechner implementierten softwarebasierenden Regelung. Dafür wurde ein Programm entwickelt, das unter anderem PID-Regler (Proportional-Integral-Differenzial) für die beiden Peltier-Elemente bereit stellt und auf die durch die Thermistoren gemessenen Temperaturen reagiert. Das Programm gibt dann eine entsprechende Spannung über ein USB-Modul (*Measurement Computing*, USB-3102) an zwei Konstantstromquellen (*Elektronik Werkstatt Universität Bayreuth*, ELUB 0787/1) weiter, die den nötigen Strom den Peltier-Elemente zur Verfügung stellen. Durch ein weiteres Programm können dann über das Client-Server-Prinzip diverse Kommandos, wie zum Beispiel Ändern der Temperatur, Ausführen des Temperatursprungs oder Einstellen diverser, für die Regelung benötigter Parameter, übergeben werden. Der Verlauf des Stroms eines Peltier-Elements während eines Temperatursprungs, ist in Abbildung 3.4 skizziert.

Der Vorteil der Software-implementierten Regelung liegt darin, dass es nun mög-

lich ist ein Überschießen der Temperatur auf die gewünschte Zieltemperaturen nahezu vollständig zu eliminieren und innerhalb weniger Sekunden einen stabilen Temperaturgradienten zu erzeugen. Wird ein Temperatursprung ausgeführt, so wird die PID-Regelung dafür ausgesetzt und die Peltier-Elemente werden kurzzeitig mit maximalem Strom betrieben. Dadurch wird ein Heiz- bzw. Kühlpuls auf die Kupferplatten der Messzelle gegeben und so diese auf die jeweilige Zieltemperatur ballistisch „geschossen“. Die Peltier-Elemente werden dann noch für ein kurzes Zeitintervall bei einem niedrigen, konstanten Heiz- bzw. Kühlstrom betrieben, um sicherzustellen, dass das System sich nahezu wieder im Gleichgewicht befindet, bevor die PID-Regelung wieder einsetzt. Dieses „Schießen“ der Temperatur muss für jede Probe und jeden Temperatursprung neu eingestellt werden. Durch eine Aluminiumbox um die Profilschiene konnte zudem das Temperatur- und Positionsrauschen nochmal stark reduziert werden. Gleichzeitig wird damit auch versucht, die Profilschiene und die darauf befindlichen Teile zusätzlich von der Umgebung thermisch zu entkoppeln. Weisen die Bauteile unterschiedlichen Temperaturen auf, so kann es zu mechanischen Spannungen kommen, die als Artefakten im Messsignal zu sehen sind.

Für die Widerstandsmessung der Thermistoren wurde eine Integrationszeit von 40 ms gewählt. Damit wurde eine mittlere Abtastfrequenz der einzelnen Thermistoren von $< f_{th} > = 7.7 \text{ Hz}$ erreicht. In Abbildung 3.5 sind die Rohdaten eines gemessenen Temperatursprungs exemplarisch dargestellt und in Abbildung 3.6 das dazugehörige Messsignal einer ternären Mischung. Hier wurde nach 1000 s bei 25°C ein Temperaturgradient mit $\delta T = 1 \text{ K}$ angelegt. Die Temperaturschwankungen bis zum Erreichen der Zieltemperatur betragen nur wenige mK. Daneben sind auch die Histogramme der gemessenen Temperaturen mit $t > 1020 \text{ s}$ aufgetragen, an denen zusätzlich ein Gauß-Profil angefitet wurde. Die Halbwertsbreite beträgt in beiden Fällen $6 \times 10^{-4} \text{ K}$. In den gezeigten Histogrammen der Temperaturen fallen einige Ausreißer und fehlende Balken auf, diese sind auf die Auflösung der Temperaturmessung und der gewählten Balkenanzahl nach *Scott* [50] zurückzuführen. Die Balkenbreite b ist dann gegeben durch

$$b = \frac{3.49\sigma}{\sqrt[3]{N}} , \quad (3.2.2)$$

dabei ist σ die Standardabweichung und N die Anzahl der Messungen.

Der typische Messablauf einer OBD-Messung beinhaltet zunächst eine fünfständige Homogenisierungsphase, bei der die Messzelle auf 25°C gebracht und gehalten wird. Dadurch soll zum einen eine homogene Probe gewährleistet werden, da es durch das Einstellen des Temperatursprungs bereits zur Separation der Komponenten gekommen sein kann. Zum anderen soll so der gesamten Apparatur Zeit gegeben werden, in ein thermisches Gleichgewicht zu kommen um eventuelle mechanische Verspannungen während der Messung zu vermeiden. Danach werden die Laser für eine einstündige Aufwärmphase gestartet. Erst dann beginnt die eigent-

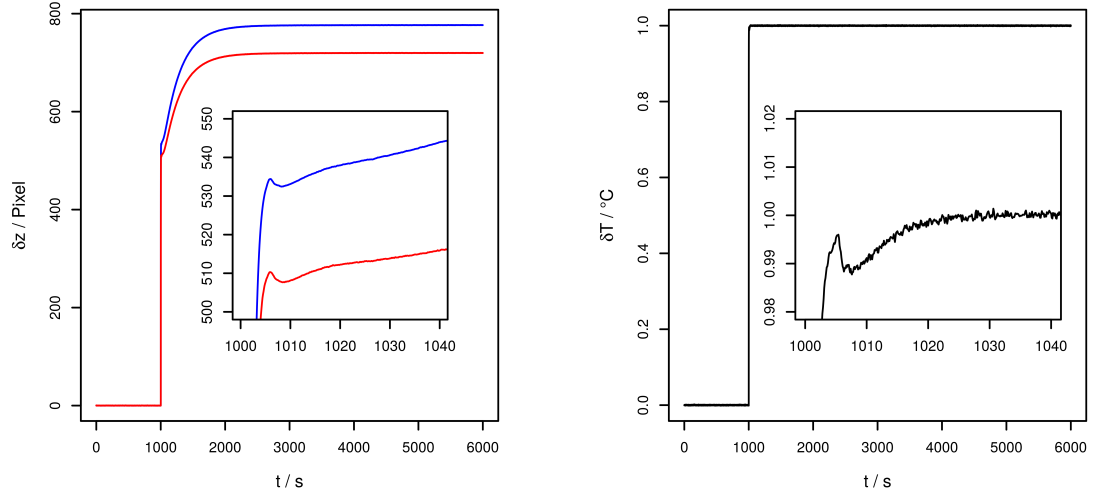


Abbildung 3.6: Exemplarisches Messsignal (links) mit dazugehörigen Temperaturgradienten (rechts) der symmetrischen Mischung (Massenanteil) von nC12-IBB-THN. Die blaue Kurve zeigt die Ablenkung des Lasers mit der Wellenlänge 405 nm, die rote Kurve mit 635 nm. Die Vergrößerung des Temperaturgradienten zeigt, dass bereits nach wenigen Sekunden der Gradient stabil aufgebaut ist und keine großen Abweichungen vom Zielwert $\delta T = 1$ K vorhanden sind. Dadurch sind auch störende Artefakte der Temperaturregelung im Messsignal unterbunden und das Konzentrationssignal kann gut vom thermischen Signal getrennt werden. $T = 25$ °C.

liche Aufzeichnung der Laserpositionen mit 1000 s bei 25 °C. Anschließend wird der Temperatursprung an den Platten durchgeführt und der entstandene Temperaturgradient gehalten, bis sich das System im stationären Zustand befindet (hier 5000 s). Der Temperaturunterschied zwischen oberer und unterer Kupferplatte betrug in den hier aufgeführten Fällen $\delta T = 1$ K.

Die erhalten Messdaten, Fitparameter der Laserpositionen sowie Temperaturen der Kupferplatten werden durch ein Programm für die spätere Auswertung vorbereitet. Dabei wird die Zeit in Sekunden umgerechnet und ein Nullpunkt gewählt. Anschließend werden die Daten für äquidistante Zeitpunkte interpoliert. Es werden dabei für jeden Schritt neue Dateien erzeugt, so dass die Rohdaten nicht verloren gehen.

Tabelle 3.1: Zur Probenherstellung Verwendete chemische Substanzen

Name	Abkürzung	Hersteller	Reinheit
n-Dodekan	nC12	Acros Organic	99 %
Isobutylbenzol	IBB	Acros Organic	99.5 %
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (anhydrous)	THN	Sigma-Aldrich	99 %

3.3 Probenpräparation

Alle Proben wurden mit Hilfe einer Präzisionswaage (*Sartorius*, BP211D) in einem Schraubdeckelglas zusammengemischt. Zur besseren Dosierung wurden die Reinsubstanzen in Spritzen (*Hamilton*, 10 mL) gefüllt. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten ist dabei stets mit dem Massenanteil, bezogen auf die Gesamtmasse, angegeben. Nach dem Herstellen jeder Probe wurde deren Brechungsindex für verschiedene Wellenlängen gemessen. Dazu wurden zwei Abbe-Refraktometer der Firma *Anton Paar* verwendet, ein Mehrwellen-Refraktometer (Abbemat WR-MW) und ein für die Wellenlänge 405 nm modifiziertes Einwellen-Refraktometer (Abbemat WR). Die Temperatur wurde dabei auf 20 °C gesetzt, da die Refraktometer laut Hersteller nur bei dieser Temperatur kalibriert sind. Dabei ist zu beachten, dass die ausgegebenen Werte den Brechungsindex relativ zu Luft angeben. Die Umrechnung geschieht gemäß $n_{abs} = n_{rel}n_{air}$ wobei n_{abs} der absolute, n_{rel} der gemessene relative Brechungsindex und n_{air} der Brechungsindex von Luft sind. Der Brechungsindex von Luft kann berechnet werden mit Hilfe der Gleichung

$$10^6(n_{air} - 1) = \left(268.036 + \frac{1.476}{\lambda^2} + \frac{0.01803}{\lambda^4}\right) (1 - 0.00367(T - T_0)) \frac{p}{p_0}, \quad (3.3.1)$$

wie sie von Kösters und von Schiebener et al. angegeben wurde [51, 52]. Dabei ist $T_0 = 20\text{ °C}$ und $p_0 = 0.1013\text{ MPa}$. Die Wellenlänge λ wird hier in μm angegeben. Durch ein selbstgeschriebenes Programm wird zunächst jeweils zehnmal sequentiell der Brechungsindex für jede verfügbare Wellenlänge gemessen. Anschließend werden die Werte auf den absoluten Brechungsindex umgerechnet und gemittelt. Um die Qualität der Reinsubstanzen sicherzustellen, wurden deren Brechungsindizes im Laufe der Zeit mehrfach gemessen und verglichen. Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Brechungsindizes beträgt in absoluten Werten $\pm 1 \times 10^{-4}$. In Tabelle 3.1 sind die verwendete Chemikalien mit Angabe des Hersteller und Reinheit aufgelistet und in Abbildung 3.7 sind die Moleküle dargestellt.

Neben dem Brechungsindex konnte auch die Dichte der einzelnen Proben in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden. Dazu wurde zunächst für die binären Mischungen ein von Dr. Reinhard Richter (EP V) geliehenes Dichtemessgerät der Firma *Anton Paar* (DMA 4100, Genauigkeit nach Hersteller $1 \times 10^{-4}\text{ g/cm}^3$) ver-

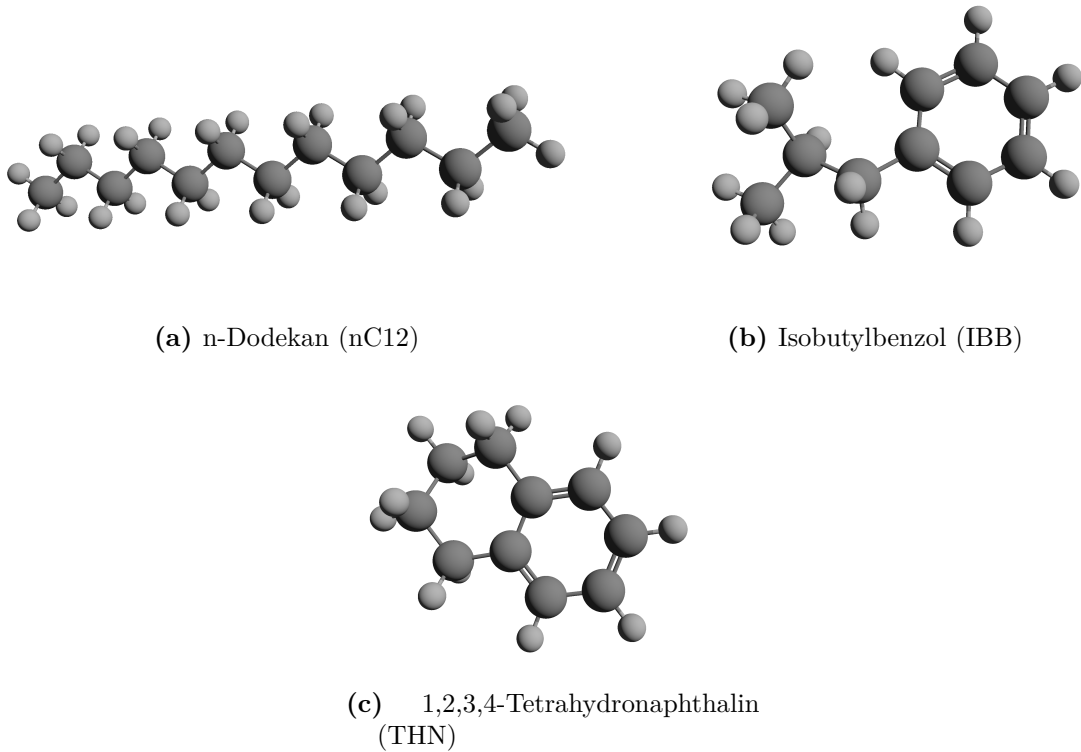


Abbildung 3.7: Darstellung der verwendeten Reinsubstanzen. Dunkle, große Kugeln stellen Kohlenstoff dar und helle, kleine dagegen Wasserstoff.

wendet und später für die ternären Proben das des Typs DSA 5000 M (Genauigkeit nach Hersteller $5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$).

3.4 Kontrastfaktoren

Betrachtet man die Ablenkung δz_k des k -ten Laserstrahls, so ergibt sich diese durch

$$\delta z_k = l \frac{\partial n_k}{\partial z} \left(\frac{l}{2n_k} + \frac{l_w}{n_{w,k}} + \frac{l_a}{n_{a,k}} \right), \quad (3.4.1)$$

wobei n_k den Brechungsindex der Probe, $n_{w,k}$ den des Fensters und $n_{a,k}$ den von Luft bei der Wellenlänge λ_k des Lasers beschreibt [53].

Die Ablenkung eines Laserstrahls der die Messzelle durchquert hängt also maßgeblich vom Brechungsindexgradienten $\partial n_k / \partial z$ in der Probe ab. Der Brechungsindexgradienten hat dabei zwei Beiträge, einen thermischen, der aus der Änderung der Temperatur resultiert und einen Konzentrationsanteil, der durch den Soret-Effekt hervorgerufen wird.

In einem binären Gemisch ergibt sich für den Brechungsindexgradienten

$$\frac{\partial n}{\partial z} = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c} \frac{\partial T}{\partial z} + \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \frac{\partial c}{\partial z} \quad (3.4.2)$$

und im tärneren Fall gilt aufgrund der zwei unabhängigen Konzentrationen c_1 und c_2 für die zwei Wellenlängen

$$\frac{\partial n_1}{\partial z} = \left(\frac{\partial n_1}{\partial T} \right)_{p,c_1,c_2} \frac{\partial T}{\partial z} + \left(\frac{\partial n_1}{\partial c_1} \right)_{p,T,c_2} \frac{\partial c_1}{\partial z} + \left(\frac{\partial n_1}{\partial c_2} \right)_{p,T,c_1} \frac{\partial c_2}{\partial z} \quad (3.4.3)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial z} = \left(\frac{\partial n_2}{\partial T} \right)_{p,c_1,c_2} \frac{\partial T}{\partial z} + \left(\frac{\partial n_2}{\partial c_1} \right)_{p,T,c_2} \frac{\partial c_1}{\partial z} + \left(\frac{\partial n_2}{\partial c_2} \right)_{p,T,c_1} \frac{\partial c_2}{\partial z}. \quad (3.4.4)$$

Die partiellen Ableitungen nach der Temperatur und den Konzentrationen bilden dabei die sogenannten Kontrastfaktoren und müssen mit hoher Genauigkeit bestimmt werden um verlässliche Ergebnisse für die Transportkoeffizienten zu erhalten.

Um diese Kontrastfaktoren zu erhalten wurden zum einen Messungen mit den Refraktometern vorgenommen, zum anderen konnte mit Hilfe eines Interferometers die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex bestimmt werden. Da die Refraktometer, wie bereits erwähnt, nur bei $T_0 = 20^\circ\text{C}$ kalibriert sind, die Messung am OBD-Aufbau aber standardmäßig bei $T = 25^\circ\text{C}$ durchgeführt werden, müssen die Brechungsindizes für diese Temperatur korrigiert werden. Dazu wird ein Interferometer verwendet, wie es bereits von Becker et al. [54] und Li et al. [55] beschrieben wurde. Mit zwei äquivalenten Interferometern kann mit einem Helium-Neon Laser (*Melles Griot*, 25-LHP-213-230) für die rote Wellenlänge und einem Diodenlaser (*CrystaLaser*, DL405-010-S) für die blaue Wellenlänge gemessen werden. Das Interferometer ist dabei so aufgebaut, das der Laserstrahl zunächst einen Strahlteiler passiert und anschließend auf eine Glasküvette mit der Probe trifft. Der Laserstrahl

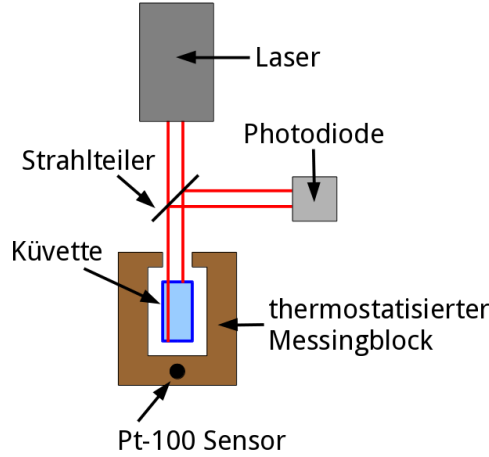


Abbildung 3.8: Skizze des Interferometers zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex.

wird im Wesentlichen an der Grenzfläche Luft-Glas reflektiert. Der transmittierte Strahl durchläuft die Probe, wird anschließend wieder an der Grenzfläche Glas-Luft reflektiert und läuft zurück durch die Probe. Die beiden reflektierten Teilstrahlen werden dann durch den Strahlteiler auf eine Photodiode gelenkt. Die schwachen Reflexe an den Grenzflächen Glas-Probe werden vernachlässigt. Die gefüllte Küvette befindet sich in einem Messingblock, der durch einen Badthermostaten (*Julabo*, F32) temperiert werden kann. Durch einen Pt-100 Widerstand im Messingblock wird mit Hilfe eines Multimeters (*Keithley*, Multimeter/Data Acquisition System 2700) die Temperatur gemessen. Der Messvorgang wird durch einen Rechner gesteuert, dabei wurde im Bereich von 15 °C bis 35 °C mit einer Temperaturrampe von 3 °C/h gemessen und sowohl die Heiz- als auch die Kühlphase aufgezeichnet. In Abbildung 3.8 ist das Interferometer skizziert.

Durch die Temperaturänderung ändert sich auch der Brechungsindex der Probe und damit die optische Weglänge, die der Laserstrahl zurücklegen muss. Dies führt zu einer Phasenverschiebung zwischen den Teilstrahlen an der Photodiode und folglich zu einer Intensitätsmodulation. Die Phasenverschiebung $\phi_k(T)$ des k -ten Lasers mit der Wellenlänge λ ist gegeben durch

$$\phi_k(T) = \frac{2\pi}{\lambda}(4n_{w,k}l_w + 2n_kl) \quad (3.4.5)$$

und nach Ableiten bezüglich der Temperatur erhält man schließlich

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial T}\right)_{p,c} = \frac{\lambda}{4\pi l} \left(\frac{\partial \phi_k}{\partial T}\right) - 2\frac{l_w}{l} \left(\frac{\partial n_{w,k}}{\partial T}\right) - 2\frac{n_{w,k}}{l} \left(\frac{\partial l_w}{\partial T}\right) - \frac{n_k}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right). \quad (3.4.6)$$

Dabei sind $n_{w,k}$ und l_w der Brechungsindex und die Dicke des Glasfensters, n_k der Brechungsindex der Probe und l die Schichtdicke der Küvette. Der Index c beschreibt alle unabhängigen Konzentrationen. Gleichung (3.4.6) besteht aus vier Termen, wovon die letzten drei aus dem Datenblatt des Herstellers der Glasküvetten (*Hellma*) entnommen werden können. Der erste Term wird durch das Anfitten eines Polynoms an die Phasenverschiebung $\phi_k(T)$ ermittelt, d.h. Nulldurchgänge der gemessenen Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei wurde ein Polynom zweiter Ordnung angefitten und dies nur in dem Temperaturbereich von ca. 20 °C bis 30 °C, um Einschwingvorgänge der Temperaturregelung zu eliminieren. Aus den Messungen der verschiedenen Proben erhält man also je einen Ausdruck

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial T}\right)_{p,c} = d_0 + d_1 T \quad (3.4.7)$$

mit den konzentrationsabhängigen Koeffizienten d_0 und d_1 . Für die einzelnen Messungen sind diese Koeffizienten im Anhang C in Tabelle C.2 aufgelistet. Durch Integration kann dann eine Gleichung für den Brechungsindex in Abhängigkeit der Temperatur und Konzentration erhalten werden, wobei als Integrationskonstante eine kubische Fitfunktion eingesetzt wird, die den Brechungsindex in Abhängigkeit der Konzentration bei $T_0 = 20$ °C wiedergibt, wie sie aus den Messungen mit den Refraktometern stammen. Für die weitere Beschreibung des Brechungsindex ist es nützlich eine neue Temperatur $\vartheta = T - T_0$ einzuführen. Betrachtet man zunächst binäre Gemische so ergibt sich für den Brechungsindex die Gleichung

$$n_k(c, T) = a_0(c) + a_1(c)\vartheta + a_2(c)\vartheta^2, \quad (3.4.8)$$

wobei die $a_h(c)$ kubische Polynome darstellen. In Matrix- und Vektornotation lautet die Gleichung für den Brechungsindex in Abhängigkeit der Temperatur und Konzentration für ein binäres System

$$n_k(c, T) = \begin{pmatrix} 1 & \vartheta & \vartheta^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{00} & a_{01} & a_{02} & a_{03} \\ a_{10} & a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{20} & a_{21} & a_{22} & a_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c \\ c^2 \\ c^3 \end{pmatrix}, \quad (3.4.9)$$

mit den Koeffizienten a_{lm} . Aus dieser Gleichung bekommt man durch einfaches Ableiten die gewünschten Kontrastfaktoren für den gesamten Konzentrationsbereich und den vermessenen Temperaturbereich. So ergibt sich für den konzentrationsabhängigen Kontrastfaktor

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial c}\right)_{p,T} = \begin{pmatrix} 1 & \vartheta & \vartheta^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{01} & a_{02} & a_{03} \\ a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2c \\ 3c^2 \end{pmatrix} \quad (3.4.10)$$

und für den thermischen

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial T}\right)_{p,c} = \begin{pmatrix} 1 & 2\vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{10} & a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{20} & a_{21} & a_{22} & a_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c \\ c^2 \\ c^3 \end{pmatrix}. \quad (3.4.11)$$

Analog kann man auch für ternäre Gemische vorgehen, wobei man nun zwei unabhängige Konzentrationen c_1 und c_2 hat. Man erhält dann drei Koeffizientenmatrizen $\underline{\underline{\mathbf{A}}}_h$ und der Brechungsindex ist gegeben durch

$$n_k(c_1, c_2, T) = \begin{pmatrix} 1 & c_1 & c_1^2 & c_1^3 \end{pmatrix} \left(\underline{\underline{\mathbf{A}}}_0 + \underline{\underline{\mathbf{A}}}_1 \vartheta + \underline{\underline{\mathbf{A}}}_2 \vartheta^2 \right) \begin{pmatrix} 1 \\ c_2 \\ c_2^2 \\ c_2^3 \end{pmatrix}. \quad (3.4.12)$$

Die Koeffizienten Matrizen $\underline{\underline{\mathbf{A}}}_h$ sind dann wie folgt definiert

$$\underline{\underline{\mathbf{A}}}_h = \begin{pmatrix} a_{00}^h & a_{01}^h & a_{02}^h & a_{03}^h \\ a_{10}^h & a_{11}^h & a_{12}^h & a_{13}^h \\ a_{20}^h & a_{21}^h & a_{22}^h & a_{23}^h \\ a_{30}^h & a_{31}^h & a_{32}^h & a_{33}^h \end{pmatrix}. \quad (3.4.13)$$

Die thermischen Kontrastfaktoren sind nun gegeben durch

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial T}\right)_{p,c_1,c_2} = \begin{pmatrix} 1 & c_1 & c_1^2 & c_1^3 \end{pmatrix} \left(\underline{\underline{\mathbf{A}}}_1 + 2\underline{\underline{\mathbf{A}}}_2 \vartheta \right) \begin{pmatrix} 1 \\ c_2 \\ c_2^2 \\ c_2^3 \end{pmatrix} \quad (3.4.14)$$

und für die konzentrationsabhängigen Kontrastfaktoren erhält man

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial c_1}\right)_{p,T,c_2} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2c_1 & 3c_1^2 \end{pmatrix} \left(\underline{\underline{\mathbf{A}}}_0 + \underline{\underline{\mathbf{A}}}_1 \vartheta + \underline{\underline{\mathbf{A}}}_2 \vartheta^2 \right) \begin{pmatrix} 1 \\ c_2 \\ c_2^2 \\ c_2^3 \end{pmatrix} \quad (3.4.15)$$

sowie

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial c_2}\right)_{p,T,c_1} = \begin{pmatrix} 1 & c_1 & c_1^2 & c_1^3 \end{pmatrix} \left(\underline{\underline{\mathbf{A}}}_0 + \underline{\underline{\mathbf{A}}}_1 \vartheta + \underline{\underline{\mathbf{A}}}_2 \vartheta^2 \right) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2c_2 \\ 3c_2^2 \end{pmatrix}. \quad (3.4.16)$$

Damit sind sowohl für den binären als auch für den ternären Fall alle Kontrastfaktoren zur Bestimmung der Transportkoeffizienten über den gesamten Konzentrationsbereich und im Temperaturintervall von 20 °C bis 30 °C gegeben. In den Tabellen

D.1 bis D.4 des Anhangs sind die erhaltenen Fitkoeffizienten für die verschiedenen Kombinationen der unabhängigen Konzentrationen und Wellenlängen des Systems nC12-IBB-THN sowohl für den binären als auch für den ternären Fall aufgelistet. Diese wurden bereits in [47, 56] veröffentlicht.

Die Residuen der mit den Refraktometern gemessenen Brechungsindizes und den Fitwerten lagen bei den binären Messungen vom Betrag her unter 1×10^{-4} und bei den ternären nicht über 3×10^{-4} in absoluten Werten. Die erhaltenen Fitparameter wurden statistisch auf ihre Signifikanz getestet und gegebenenfalls auf Null gesetzt, da sie dann keinen Einfluss auf die Ergebnisse hatten. Dadurch sollen die Fitfunktionen auf die notwendigen Parameter reduziert werden. Die größten Ungenauigkeiten, vor allem bei den konzentrationsabhängigen Kontrastfaktoren, sind immer an den Rändern bzw. Ecken zu den Reinsubstanzen hin zu erwarten, d.h. wenn eine Konzentration gegen Null geht. In diesen Bereichen sind die Fitfunktionen am schlechtesten definiert, da keine weiteren Datenpunkte über den Rand hinaus möglich sind und für den Fit-Algorithmus mehr Spielraum bezüglich der Steigungen zur Verfügung steht.

Als Test kann man die binären Kontrastfaktoren sowohl durch die Gleichungen (3.4.10) und (3.4.11) bestimmen, als auch aus den Gleichungen für den ternären Fall, Gleichungen (3.4.14) bis (3.4.16). Verwendet man für die ternäre Beschreibung z.B. die unabhängigen Konzentrationen nC12 (c_1) und THN (c_2) so gilt für die drei binären Systeme

$$\text{nC12-THN} \implies \left(\frac{\partial n_k}{\partial c_1} \right)_{p,T,c_2} \quad (3.4.17)$$

$$\text{IBB-THN} \implies - \left(\frac{\partial n_k}{\partial c_2} \right)_{p,T,c_1} \quad (3.4.18)$$

$$\text{nC12-IBB} \implies \left(\frac{\partial n_k}{\partial c_1} \right)_{p,T,c_2} - \left(\frac{\partial n_k}{\partial c_2} \right)_{p,T,c_1} . \quad (3.4.19)$$

Vergleicht man diese mit den aus der binären Beschreibung erhaltenen Kontrastfaktoren, so ist die größte Abweichung im System nC12-IBB zu finden. Diese beträgt 1.6%, für den Fall $c \rightarrow 1$ bei 405 nm. Ansonsten liegen die Abweichung unter 1%. Dies gilt auch für die thermischen Kontrastfaktoren.

Im Anhang C sind in Tabelle C.1 die gemessenen Brechungsindizes der binären und ternären Gemische bei verschiedenen Wellenlängen und einer Temperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ aufgelistet.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bestimmung der Kontrastfaktoren mit Hilfe einer linearen Mischungsregel der molekularen Polarisierbarkeit

Neben den oben erwähnten Verfahren zur Beschreibung des Brechungsindex in Abhängigkeit der Konzentration und Temperatur durch einfache Polynome kann auch eine Mischungsregel bezüglich der molekularen Polarisierbarkeit angewendet werden. Für das binäre System Toluol-n-Hexan haben bereits Li et al. in [55] solche Mischungsregeln für den Brechungsindex untersucht. Darüber hinaus, hat für einige ternäre Systeme, Sechenyh et al. [30, 57] ebenfalls versucht mit Mischungsregeln den Brechungsindex über den gesamten Konzentrationsbereich zu beschreiben. Im folgenden wird nun wie bei Li eine lineare additive Mischungsregel für die molekulare Polarisierbarkeit angewendet, um anschließend die Kontrastfaktoren zu bestimmen, jedoch wird zusätzlich noch die Temperaturabhängigkeit der Polarisierbarkeiten der Reinsubstanzen zugelassen. Dadurch kann die Vorhersage des temperaturabhängigen Kontrastfaktors deutlich verbessert werden, als dies bei einer konstanten Polarisierbarkeit der Fall ist. Die Ergebnisse der binären Mischungen wurden bereits in [47] publiziert. Es sei hier bereits erwähnt, dass nicht die wirkliche Temperaturabhängigkeit der Polarisierbarkeit einbezogen wird. Es handelt sich lediglich um einen weiteren freien, temperaturabhängigen Parameter.

Die Lorentz-Lorenz-Gleichung (LL) verknüpft den makroskopischen Brechungsindex einer homogenen Mischung mit seiner Dichte ρ und der mikroskopischen molekularen Polarisierbarkeit α . Sie beruht auf der Berechnung des mittleren inneren elektrischen Feldes des Mediums mittels einer Kugel mit willkürlichem Radius. Dabei werden die Polarisierbarkeiten der durch diese Kugel eingeschlossenen Moleküle

berücksichtigt [58].

So gilt für eine Reinsubstanz bei der Wellenlänge λ_k

$$\frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \rho N_A \frac{\alpha_k}{M} , \quad (4.1.1)$$

wobei M die molare Masse, N_A die Avogadro-Konstante, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante im Vakuum und α_k die molekulare Polarisierbarkeit bei der Wellenlänge λ_k repräsentieren. Um diese Gleichung zu verbessern, wurde versucht, die linke Seite durch alternative Ausdrücke zu ersetzen. So wählte Looyenga (LO) den Ansatz [59]

$$n_k^{2/3} - 1 = \frac{1}{3\epsilon_0} \rho N_A \frac{\alpha_k}{M} . \quad (4.1.2)$$

Mit Hilfe einer linearen Mischungsregel der molekularen Polarisierbarkeit können beide Formeln für den mehrkomponentigen Fall erweitert werden. Für ein System mit N Komponenten erhält man dann

$$\frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \rho N_A \sum_{i=1}^N \frac{c_i \alpha_{k,i}}{M_i} \quad (4.1.3)$$

und

$$n_k^{2/3} - 1 = \frac{1}{3\epsilon_0} \rho N_A \sum_{i=1}^N \frac{c_i \alpha_{k,i}}{M_i} , \quad (4.1.4)$$

wobei $\alpha_{k,i}$ und M_i die molekulare Polarisierbarkeit und molare Masse der i -ten Komponente darstellen.

Man benötigt dann die Dichte der mehrkomponentigen Mischungen, sowie die molekularen Polarisierbarkeiten der Reinsubstanzen. Die Dichte der einzelnen Proben kann einfach, schnell und zuverlässig gemessen und anschließend durch ein Polynom über den nötigen Parameterbereich approximiert werden. Man erhält für die binären Systeme von nC12-IBB-THN Gleichungen der Form

$$\rho(c, T) = b_0 + b_1 c + b_2 c^2 + b_3 c^3 + b_4 \vartheta + b_5 \vartheta^2 + b_6 c \vartheta + b_7 c^2 \vartheta \quad (4.1.5)$$

wobei wieder $\vartheta = T - T_0$ die Temperatur darstellt. Für ternäre Mischungen mit den unabhängigen Konzentration c_1 und c_2 gilt

$$\rho(c_1, c_2, T) = b_0(c_1, c_2) + b_1(c_1, c_2) \vartheta + b_2(c_1, c_2) \vartheta^2 . \quad (4.1.6)$$

Die Koeffizienten $b_h(c_1, c_2)$ beschreiben dabei quadratische Polynome und können

in der Form

$$b_0(c_1, c_2) = \begin{pmatrix} 1 & c_1 & c_1^2 \end{pmatrix} \underline{\underline{\mathbf{B}}}_0 \begin{pmatrix} 1 \\ c_2 \\ c_2^2 \end{pmatrix} \quad (4.1.7)$$

$$b_1(c_1, c_2) = \begin{pmatrix} 1 & c_1 & c_1^2 \end{pmatrix} \underline{\underline{\mathbf{B}}}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ c_2 \\ c_2^2 \end{pmatrix} \quad (4.1.8)$$

$$b_2(c_1, c_2) = \begin{pmatrix} 1 & c_1 & c_1^2 \end{pmatrix} \underline{\underline{\mathbf{B}}}_2 \begin{pmatrix} 1 \\ c_2 \\ c_2^2 \end{pmatrix} \quad (4.1.9)$$

geschrieben werden. Die Koeffizientenmatrizen $\underline{\underline{\mathbf{B}}}_h$ schreiben sich dann als

$$\underline{\underline{\mathbf{B}}}_h = \begin{pmatrix} b_{00}^h & b_{01}^h & b_{02}^h \\ b_{10}^h & b_{11}^h & b_{12}^h \\ b_{20}^h & b_{21}^h & b_{22}^h \end{pmatrix}, \quad (4.1.10)$$

und auch hier könne einzelne Koeffizienten durch Signifikanztests verworfen werden. Es gilt weiterhin $T_0 = 20^\circ\text{C}$, jedoch beträgt der vermessene Temperaturbereich nun 10°C bis 60°C , da die Temperaturabhängigkeit der Dichte sehr schnell durch ein kommerzielles Gerät bestimmt werden konnte. Die Abweichung der durch die Polynome berechneten Dichte zu den gemessenen Werten liegt unter 0.1 %. In den Tabelle C.3 bis C.3 im Anhang C sind die gemessenen Dichten in Abhängigkeit der Temperatur aufgelistet. Die Genauigkeiten betragen dabei die vom Hersteller angegebenen Werte in Kapitel 3.3. Die Fitparameter zur Beschreibung der Dichte in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur sind in den Tabellen D.5 bis D.8 aufgeführt.

Die molekularen Polarisierbarkeiten $\alpha_{k,i}$ der Reinsubstanzen können durch temperaturabhängige Messungen der Brechungsindizes und den Gleichungen (4.1.1) bzw. (4.1.2) bestimmt werden.

Kontrastfaktor $\left(\frac{\partial n_k}{\partial T}\right)_{p,c}$

Die thermischen Kontrastfaktoren, mit zunächst konstanter molekularer Polarisierbarkeit, können durch einfaches Ableiten nach der Temperatur aus der Lorentz-Lorenz-Gleichung (4.1.3) bzw. der Looyenga-Gleichung (4.1.4) bestimmt werden. Li et al. begründete die Annahme einer konstanten Polarisierbarkeit dadurch, dass sie größtenteils durch die elektronischen Quantenzustände bestimmt wird. Für die k -te Wellenlänge mit dem Brechungsindex n_k erhält man dann gemäß Lorentz-Lorenz

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial T}\right)_{p,c} = \frac{(n_k^2 - 1)(n_k^2 + 2)}{6n} \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{p,c} \quad (4.1.11)$$

und nach Looyenga

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial T}\right)_{p,c} = \frac{3}{2}(n_k - n_k^{1/3})\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{p,c} . \quad (4.1.12)$$

Der Index c bezeichnet dabei wieder alle unabhängigen Konzentrationen. Man sieht sofort, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient $\gamma = -1/\rho(\partial\rho/\partial T)_{p,c}$ für diesen Kontrastfaktor entscheidend ist. Führt man die Abkürzung $F(n)$ ein, die nur den Anteil des Brechungsindex der Lorentz-Lorenz- und Looyenga-Gleichungen beinhaltet,

$$F(n_k) = \begin{cases} \frac{(n_k^2-1)(n_k^2+2)}{6n_k} & LL \\ \frac{3}{2}(n_k - n_k^{1/3}) & LO \end{cases} , \quad (4.1.13)$$

so kann man allgemein schreiben

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial T}\right)_{p,c} = -F(n_k)\gamma . \quad (4.1.14)$$

Dies gilt sowohl für binäre als auch für ternäre Mischungen.

Lässt man nun auch eine temperaturabhängige Polarisierbarkeit $\alpha_{k,i}(T)$ zu, erhält man einen Korrekturterm und die Gleichung lässt sich allgemein schreiben als

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial T}\right)_{p,c} = -F(n_k) \left(\gamma - \left[\sum_{i=1}^N \frac{c_i \alpha_{k,i}}{M_i} \right]^{-1} \left[\sum_{i=1}^N \frac{c_i}{M_i} \left(\frac{\partial \alpha_{k,i}}{\partial T} \right)_p \right] \right) . \quad (4.1.15)$$

Für den Fall eines binären Gemischs erhält man

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial T}\right)_{p,c} = -F(n_k) \left[\gamma - \frac{1}{\frac{c_1 \alpha_{k,1}}{M_1} + \frac{c_2 \alpha_{k,2}}{M_2}} \left(\frac{c_1}{M_1} \left(\frac{\partial \alpha_{k,1}}{\partial T} \right)_p + \frac{c_2}{M_2} \left(\frac{\partial \alpha_{k,2}}{\partial T} \right)_p \right) \right] \quad (4.1.16)$$

und für den ternären Fall

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n_k}{\partial T}\right)_{p,c} = -F(n_k) & \left[\gamma - \frac{1}{\frac{c_1 \alpha_{k,1}}{M_1} + \frac{c_2 \alpha_{k,2}}{M_2} + \frac{c_3 \alpha_{k,3}}{M_3}} \times \right. \\ & \left. \times \left(\frac{c_1}{M_1} \left(\frac{\partial \alpha_{k,1}}{\partial T} \right)_p + \frac{c_2}{M_2} \left(\frac{\partial \alpha_{k,2}}{\partial T} \right)_p + \frac{c_3}{M_3} \left(\frac{\partial \alpha_{k,3}}{\partial T} \right)_p \right) \right] , \end{aligned} \quad (4.1.17)$$

wobei die abhängige Konzentration noch durch die unabhängigen ausgedrückt werden muss.

Die Temperaturabhängigkeit der molekularen Polarisierbarkeit wurde in dem hier vermessenen Temperaturbereich als linear angenommen $\alpha(T)_{k,i} = a_{0,i}^k + a_{1,i}^k \vartheta$ mit $\vartheta = T - T_0$. In Tabelle 4.1 sind die erhaltenen Koeffizienten der linearen Polarisierbarkeiten für beide Wellenlängen und Modelle aufgeführt. Für die weiteren

Tabelle 4.1: Die Koeffizienten der Polarisierbarkeiten $\alpha_{i,k}(T) = a_{0,i}^k + a_{1,i}^k \vartheta$ der Reinsubstanzen, mit $\vartheta = T - T_0$ und der Wellenlänge k . Verwendeter Temperaturbereich 20 °C bis 30 °C.

	$a_0/10^{-39} \text{A}^2 \text{s}^4 \text{kg}^{-1}$				$a_1/10^{-43} \text{A}^2 \text{s}^4 \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$			
	405 nm		633 nm		405 nm		633 nm	
	LL	LO	LL	LO	LL	LO	LL	LO
nC12	2.61	2.73	2.54	2.65	1.93	-0.03	1.68	-0.14
IBB	2.08	2.20	1.98	2.09	2.21	0.25	1.83	0.10
THN	1.97	2.12	1.88	2.00	2.10	0.22	1.75	0.09

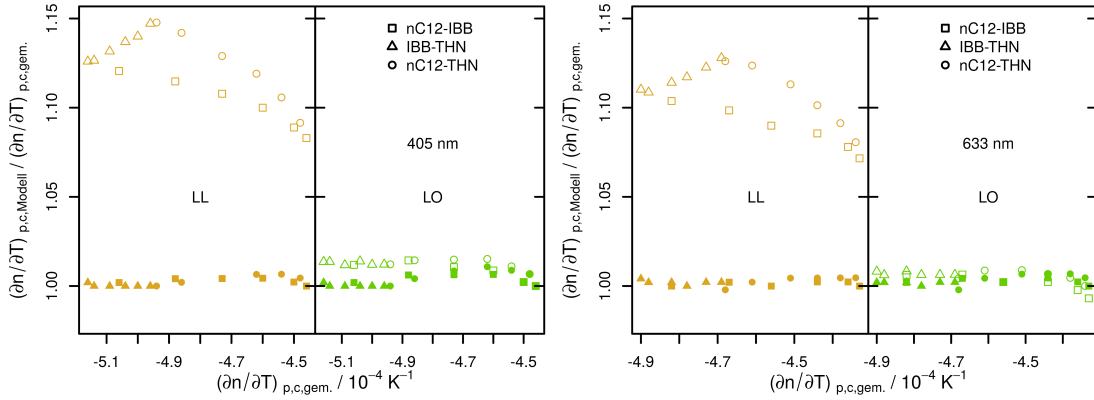


Abbildung 4.1: Vergleich der binären Kontrastfaktoren $(\partial n_k / \partial T)_{p,c}$ von nC12-IBB-THN bestimmt nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO), normiert auf die Werte gegeben durch Gleichung (3.4.11) (gem.). Offene Symbole wurden mit konstanter molekularer Polarisierbarkeit berechnet, geschlossene mit temperaturabhängiger Polarisierbarkeit. Links: 405 nm. Rechts: 633 nm. $T = 25$ °C. Eine ähnliche Abbildung wurde zuerst in [47] veröffentlicht.

Berechnungen wurde der Brechungsindex $n_k(c, T)$ bzw. $n_k(c_1, c_2, T)$ dann aus Konsistenzgründen mit der Gleichung (4.1.3) bzw. (4.1.4) bestimmt.

Hier sollte noch einmal klargestellt werden, dass es sich nicht um eine direkte Bestimmung der temperaturabhängigen molekularen Polarisierbarkeit handelt, sondern lediglich ein weiterer temperaturabhängiger Parameter eingeführt wurde.

In Abbildung 4.1 sind die Ergebnisse für die Kontrastfaktoren $(\partial n_k / \partial T)_{p,c}$ der drei binären Systeme von nC12-IBB-THN für beide Wellenlängen für die mittlere Temperatur $T = 25$ °C dargestellt. Die Graphen zeigen die nach Lorentz-Lorenz und Looyenga berechneten Kontrastfaktoren mit konstanten und temperaturabhängigen Polarisierbarkeiten, normiert auf die in Kapitel 3.4 nach Gleichung (3.4.11) bestimmten Kontrastfaktoren. Man erkennt sofort, dass bei einer konstanten Pola-

risierbarkeit die Abweichung besonders bei den nach Lorentz-Lorenz berechneten Werten um bis zu 15 % betragen, während dies bei Looyenga nur wenige Prozent sind. Um diesen Unterschied in den Abweichungen zu erklären, genügt ein Blick in die Tabelle 4.1 der linearen Polarisierbarkeiten. Betrachtet man hier den temperaturabhängigen Faktor $a_{1,i}^k$, so sieht man, dass dieser für das Modell nach Looyenga um eine Größenordnung kleiner ist als bei Lorentz-Lorenz. Das bedeutet, dass nach der Beschreibung von Looyenga die Temperaturabhängigkeit besser wiedergegeben wird als dies bei Lorentz-Lorenz der Fall ist. Dadurch wird die Polarisierbarkeit auch ohne die explizite Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit besser beschreiben als bei Lorentz-Lorenz. Durch das Berücksichtigen der Temperaturabhängigkeit der Polarisierbarkeit können die Ergebnisse in beiden Fällen drastisch verbessert werden, und die Abweichungen liegen nun unter 1 %. Die erhaltenen Werte der binären thermischen Kontrastfaktoren mit einer temperaturabhängigen Polarisierbarkeit sind im Anhang in Tabelle E.1 aufgelistet.

Analog kann man nun für ternäre Gemische vorgehen und mit den Gleichung (4.1.6) und (4.1.17) die thermischen Kontrastfaktoren berechnen. Die so bestimmten Kontrastfaktoren können ebenfalls mit denen im vorherigen Kapitel 3.4 bestimmten Werten aus Gleichung (3.4.14) normiert und verglichen werden. Auch hier ergeben sich nur Abweichungen von maximal 1 % unter der Berücksichtigung einer temperaturabhängigen Polarisierbarkeit.

Das Fazit aus dieser Untersuchung ist, dass unter Berücksichtigung einer temperaturabhängigen molekularen Polarisierbarkeit die Modelle von Lorentz-Lorenz und Looyenga verwendet werden können, um die thermischen Kontrastfaktoren korrekt vorherzusagen. Dies hat den Vorteil, dass man nur $n_k(T)$ der Reinsubstanzen bestimmen muss, um die Polarisierbarkeiten zu erhalten. Die Konzentrationsabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit der Mischungen wird dann über die Dichte $\rho(c, T)$ bzw. $\rho(c_1, c_2, T)$ bestimmt. Dadurch kann die Temperaturabhängigkeit deutlich schneller und über einen größeren Temperaturbereich vermessen werden. Zudem können dazu kommerzielle Geräte verwendet werden, die mit hoher Genauigkeit und Zuverlässigkeit die Dichte der Proben bestimmen. Die Bestimmung der thermischen Kontrastfaktoren über das Modell von Lorentz-Lorenz bzw. Looyenga stellt daher eine nützliche und effektive Methode dar, im Gegensatz zu den rein optischen Verfahren. Diese haben den Nachteil, dass die Temperaturrampen nur sehr langsam gefahren werden können, um im quasi-stationären Bereich zu bleiben. Somit brauchen Messungen dieser Art deutlich länger, weshalb nur ein kleines Temperaturintervall betrachtet werden kann.

Kontrastfaktor $\left(\frac{\partial n_k}{\partial c_i}\right)_{p,T,c_{i \neq j}}$

Man kann natürlich auch die konzentrationsabhängigen Kontrastfaktoren mit Hilfe der linearen Mischungsregel berechnen. So erhält man im Falle eines Gemischs mit

N Komponenten bei der Wellenlänge λ_k

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial c_i}\right)_{p,T,c_{j \neq i}} = F(n_k) \left(\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c_i} \right)_{p,T,c_{j \neq i}} + \left[\sum_{l=1}^N \frac{\alpha_{k,l} c_l}{M_l} \right]^{-1} \left[\frac{\alpha_i}{M_i} - \frac{\alpha_N}{M_N} \right] \right). \quad (4.1.18)$$

Man bedenke dabei, dass es aufgrund der Massenerhaltung, $\sum_{i=1}^N c_i = 1$, nur $N - 1$ unabhängige Komponenten gibt. Der Kontrastfaktor $(\partial n_k / \partial c_i)_{p,T,c_{i \neq j}}$ bedeutet dann die Änderung des Brechungsindex n_k durch die Änderung der Konzentration c_i zu lasten der abhängigen Konzentration c_N . Die anderen unabhängigen Konzentrationen $c_{j \neq i}$ mit $j < N$ werden konstant gehalten.

Im binären Fall wird obige Gleichung zu

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial c}\right)_{T,p} = F(n_k) \left(\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c_1} \right)_{T,p} + \frac{1}{\frac{c_1 \alpha_{k,1}}{M_1} + \frac{c_2 \alpha_{k,2}}{M_2}} \frac{\alpha_{k,1}}{M_1} - \frac{\alpha_{k,2}}{M_2} \right) \quad (4.1.19)$$

und im ternären Fall erhält man die Gleichungen

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial c_i}\right)_{p,T,c_{j \neq i}} = F(n_k) \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c_i} \right)_{p,T,c_{j \neq i}} + \frac{1}{\frac{c_1 \alpha_{k,1}}{M_1} + \frac{c_2 \alpha_{k,2}}{M_2} + \frac{c_3 \alpha_{k,3}}{M_3}} \left(\frac{\alpha_{k,i}}{M_i} - \frac{\alpha_{k,N}}{M_N} \right) \right] \quad (4.1.20)$$

und

$$\left(\frac{\partial n_k}{\partial c_j}\right)_{p,T,c_{i \neq j}} = F(n_k) \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c_j} \right)_{p,T,c_{i \neq j}} + \frac{1}{\frac{c_1 \alpha_{k,1}}{M_1} + \frac{c_2 \alpha_{k,2}}{M_2} + \frac{c_3 \alpha_{k,3}}{M_3}} \left(\frac{\alpha_{k,j}}{M_j} - \frac{\alpha_{k,N}}{M_N} \right) \right] \quad (4.1.21)$$

wobei i und j die unabhängigen Konzentrationen darstellen. Die abhängigen Konzentration sind dabei wieder durch die unabhängigen auszudrücken.

Vergleicht man bei den binären Systemen die so berechneten Kontrastfaktoren mit denen aus Gleichung (3.4.10), so liegen die Abweichungen in allen Fällen unter 2 % und zwischen den Berechnung nach Lorentz-Lorenz und Looyenga gibt es keine wesentlichen Unterschiede. In Abbildung 4.2 sind die auf Gleichung (3.4.10) normierten Kontrastfaktoren nach Lorentz-Lorenz und Looyenga dargestellt. Die Werte für die binären Kontrastfaktoren sind in Tabelle E.2 aufgeführt.

Bei den ternären Systemen kommt es jedoch bei einer Mischung zu deutlich höheren Abweichungen. So beträgt die größte Abweichung, zwischen den nach Lorentz-Lorenz berechneten und nach Gleichung (3.4.16) bestimmten Werten für die Mischung mit 0.9/0.1 bis zu 11 %, dabei ist c_1 nC12 und c_2 IBB, während die Abweichung nach Looyenga nur 6 % beträgt. Eine erste Erklärung für diese Abweichungen liegt in der Parametrisierung der Dichte bzw. des Brechungsindex, die an den Ecken des ternären Phasendiagramms am ungenauesten sind. Da über die Eckpunkte hinaus keine Messungen möglich sind und somit auch keine Datenpunkte vorliegen, ist

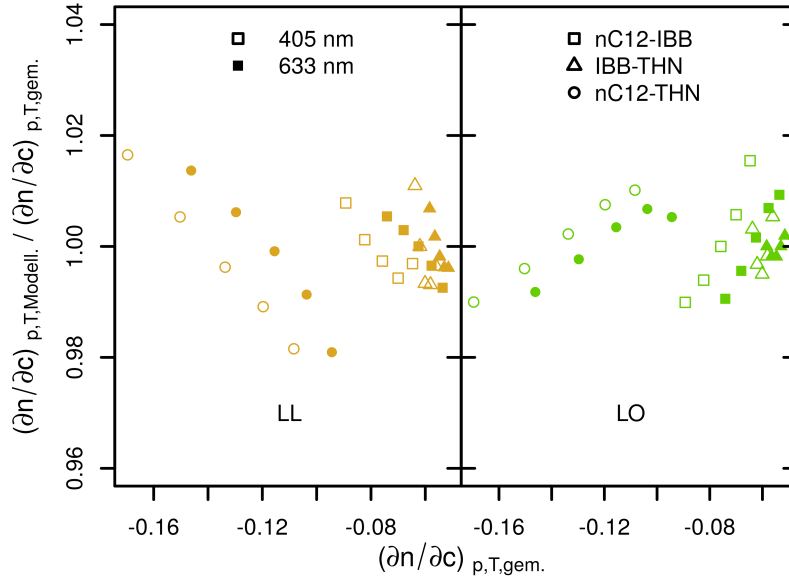


Abbildung 4.2: Vergleich der binären Kontrastfaktoren $(\partial n_k / \partial c)_{p,T}$ von nC12-IBB-THN bestimmt nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO), normiert auf die Werte gegeben durch Gleichung (3.4.10) (gem.). Offene Symbole stehen für die Wellenlänge 405 nm, geschlossene für 633 nm. $T = 25^\circ\text{C}$. Eine ähnliche Abbildung wurde zuerst in [47] veröffentlicht.

die Steigung an diesen Bereichen mit größeren Fehlern behaftet. Eine weitere Ursache könnte das Modell selbst sein, welches möglicherweise die Daten nicht korrekt wiedergibt. Für die restlichen Messpunkte gibt es keine nennenswerte Unterschiede zwischen dem Modell von Lorentz-Lorenz und Looyenga. Im Mittel liegt die Abweichung bei allen drei Kombinationen von unabhängigen Konzentrationen nicht über 2 %.

Im Anhang E.2 sind die Werte der erhaltenen Kontrastfaktoren in den verschiedenen unabhängigen Konzentrationsbasen und für beide Wellenlängen aufgelistet. Auch hier wird bei den ternären Kontrastfaktoren auf eine Abbildung verzichtet. Die Beschreibung der konzentrationsabhängigen Kontrastfaktoren durch Lorentz-Lorenz und Looyenga wurde auch von Croccolo et al. für das System nC12-THN unter hohem Druck angewendet [60].

Man kann also auch diese Kontrastfaktoren durch die zwei Modelle beschreiben und im Wesentlichen durch die Dichte bestimmen. Dies kann dann von Vorteil sein, wenn die optischen Methoden aufgrund einer nur sehr kleinen Änderung des Brechungsindex mit der Änderung der Konzentration an ihre Grenzen stoßen. Im folgenden werden die aus den optischen Experimenten gewonnen Kontrastfaktoren wie man sie aus den Gleichungen (3.4.9) und (3.4.12) erhält, verwendet.

4.2 Die Kontrastfaktormatrix und ihre Konditionszahl

Aus den bestimmten konzentrationsabhängigen Kontrastfaktoren lässt sich die Kontrastfaktormatrix und deren Konditionszahl bestimmen. Wozu diese verwendet werden kann, soll im folgenden erläutert werden.

Durch den angelegten Temperaturgradient kommt es durch die Thermodiffusion zu einer lokalen Änderung der Konzentrationen aller drei Komponenten einer ternären Mischung. Betrachtet man nur den Konzentrationsbeitrag des Brechungsindex, der durch den Soret-Effekt beeinflusst wird, so führt eine Änderung der Konzentration auch zu einer Änderung des Brechungsindex. Für die zwei benötigten Wellenlängen gilt dann:

$$\delta n_1 = \left(\frac{\partial n_1}{\partial c_1} \right)_{p,T,c_2} \delta c_1 + \left(\frac{\partial n_1}{\partial c_2} \right)_{p,T,c_1} \delta c_2 \quad (4.2.1)$$

$$\delta n_2 = \left(\frac{\partial n_2}{\partial c_1} \right)_{p,T,c_2} \delta c_1 + \left(\frac{\partial n_2}{\partial c_2} \right)_{p,T,c_1} \delta c_2 , \quad (4.2.2)$$

mit der Änderungen des Brechungsindex δn_k , der Variation der unabhängigen Konzentrationen δc_i und den Kontrastfaktoren $(\partial n_k / \partial c_i)_{p,T,c_{j \neq i}}$. Obige Gleichungen kann auch in Vektor- und Matrixnotation verkürzt geschrieben werden als

$$\underline{\delta n} = \underline{\underline{N}}_c \underline{\delta c} \quad (4.2.3)$$

mit der sich daraus ergebenden Kontrastfaktormatrix

$$\underline{\underline{N}}_c = \begin{pmatrix} \partial_{c_1} n_1 & \partial_{c_2} n_1 \\ \partial_{c_1} n_2 & \partial_{c_2} n_2 \end{pmatrix} \quad (4.2.4)$$

und den Abkürzungen $\partial_{c_i} n_k = (\partial n_k / \partial c_i)_{p,T,c_{j \neq i}}$ sowie den Vektoren $\underline{\delta n} = (\delta n_1, \delta n_2)^T$ und $\underline{\delta c} = (\delta c_1, \delta c_2)^T$. Die Kontrastfaktoren können unabhängig gemessen werden und die Ablenkung der Laserstrahlen ist ein Maß für die Änderung des Brechungsindex. Da die gesuchten Größen die Änderungen der Konzentrationen sind, muss Gleichung (4.2.3) nach $\underline{\delta c}$ aufgelöst werden. Dazu muss die Kontrastfaktormatrix $\underline{\underline{N}}_c$ invertiert werden und man erhält

$$\underline{\delta c} = \underline{\underline{N}}_c^{-1} \underline{\delta n} . \quad (4.2.5)$$

Die Größen $\underline{\underline{N}}_c$ und $\underline{\delta n}$ werden experimentell bestimmt und sind daher mit den Unsicherheiten $\underline{\underline{\epsilon}}_{\underline{\underline{N}}_c}$ und $\underline{\epsilon}_n$ behaftet. Somit wird auch die Lösung von $\underline{\delta c}$ einen Fehler $\underline{\epsilon}_c$ beinhalten, Gleichung (4.2.3) schreibt sich dann als

$$(\underline{\delta c} + \underline{\epsilon}_c) = (\underline{\underline{N}}_c + \underline{\underline{\epsilon}}_{\underline{\underline{N}}_c})^{-1} (\underline{\delta n} + \underline{\epsilon}_n) . \quad (4.2.6)$$

Wie Schwarz und Köckler in [61] zeigen, kann man den relativen Fehler mit Hilfe der sogenannten Konditionszahl $\text{cond}(\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c)$ der Kontrastfaktormatrix abschätzen. Der relative Fehler $\|\underline{\underline{\epsilon}}_c\|/\|\underline{\underline{\delta}}_c\|$ der Konzentrationsänderungen ist dann gegeben durch

$$\frac{\|\underline{\underline{\epsilon}}_c\|}{\|\underline{\underline{\delta}}_c\|} \leq \frac{\text{cond}(\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c)}{1 - \text{cond}(\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c) \frac{\|\underline{\underline{\epsilon}}_{\mathbf{N}_c}\|}{\|\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c\|}} \left(\frac{\|\underline{\underline{\epsilon}}_{\mathbf{N}_c}\|}{\|\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c\|} + \frac{\|\underline{\underline{\epsilon}}_n\|}{\|\underline{\underline{\delta}}_n\|} \right) \quad (4.2.7)$$

unter der Annahme $\|\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c^{-1}\| \|\underline{\underline{\epsilon}}_{\mathbf{N}_c}\| = \text{cond}(\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c) \frac{\|\underline{\underline{\epsilon}}_{\mathbf{N}_c}\|}{\|\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c\|} < 1$. Dabei beschreibt $\|\dots\|$ die Vektornorm bzw. Matrixnorm und die Konditionszahl einer Matrix ist gegeben durch

$$\text{cond}(\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c) = \|\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c\| \|\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c^{-1}\| \geq 1. \quad (4.2.8)$$

Typischerweise wird für Vektoren die *euklidische Norm* verwendet, die dadurch *induzierte* Matrixnorm ist die sogenannte *Spektralnorm* oder auch 2-Norm. Sie ist gegeben durch

$$\|\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c\| = \sqrt{\hat{N}_{\max}} \quad (4.2.9)$$

wobei \hat{N}_{\max} der größte Eigenwert des Matrixprodukts $\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c^T \underline{\underline{\mathbf{N}}}_c$ ist, mit der reellen Matrix $\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c$. Für die inverse Matrix gilt

$$\|\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c^{-1}\| = \frac{1}{\sqrt{\hat{N}_{\min}}} \quad (4.2.10)$$

mit dem kleinsten Eigenwert \hat{N}_{\min} des obigen Matrixprodukts. Ausführlichere Informationen zu Vektor- und Matrixnormen stehen im Anhang A und können dort nachgelesen werden.

Man erhält nun eine qualitative Abschätzung des relativen Fehlers der Lösung, unter der Annahme, dass die relativen Fehler der Eingangsgrößen von der Größenordnung

$$\frac{\|\underline{\underline{\epsilon}}_{\mathbf{N}_c}\|}{\|\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c\|} \approx 10^{-d}, \quad \frac{\|\underline{\underline{\epsilon}}_n\|}{\|\underline{\underline{\delta}}_n\|} \approx 10^{-d} \quad (4.2.11)$$

sind und die Konditionszahl von der Größenordnung $\text{cond}(\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c) \approx 10^\alpha$ ist, mit der Annahme $10^{\alpha-d} \ll 1$. Der relative Fehler kann dann mit

$$\frac{\|\underline{\underline{\epsilon}}_c\|}{\|\underline{\underline{\delta}}_c\|} \leq 10^{\alpha-d+1}, \quad (4.2.12)$$

abgeschätzt werden. Das bedeutet, aufgrund der unvermeidlichen Eingangsfehler der Messgrößen sind in der berechneten Lösung von $(\underline{\underline{\delta}}_c + \underline{\underline{\epsilon}}_c)$ nur $d - \alpha - 1$ Dezimalstellen sicher.

Dies bedeutet, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten, müssen die Kontrastfaktoren mit ausreichend hoher Genauigkeit bestimmt werden, um die Zahl der verlässlichen Stellen d zu erhöhen. Außerdem muss die Konditionszahl $\text{cond}(\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c)$ möglichst klein werden. Wie in [61] bereits betont wird, ist diese Abschätzung meist zu pessimistisch. Die Konditionszahl der Kontrastfaktormatrix kann dennoch als Maß der Vertrauenswürdigkeit der zu erwartenden Lösungen verwendet werden. Die Verwendung der Konditionszahl zur Abschätzung der zu erwartenden Fehler und Auswahl von Messpunkten im ternäre Phasenraum des Systems nC12-IBB-THN wurde auch von Sechenyh et al. verwendet [30, 62]. Dabei wurden die Kontrastfaktoren bei den Wellenlängen 670 nm und 925 nm bestimmt.

Die Genauigkeit der Kontrastfaktoren ist gegeben durch die zu erreichende Genauigkeit der Messgeräte. Es bleibt noch zu klären, welche Eigenschaft zu einer *gut konditionierten* Kontrastfaktormatrix führt. Betrachtet man eine 2×2 -Matrix $\underline{\underline{\mathbf{A}}}$

$$\underline{\underline{\mathbf{A}}} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad (4.2.13)$$

und schreibt diese mit Hilfe von zwei Konstanten l und m um zu

$$\underline{\underline{\mathbf{A}}} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ (1+l)a_{11} & (1+m)a_{12} \end{pmatrix}, \quad (4.2.14)$$

so sind die Faktoren l und m ein Maß für die lineare Abhängigkeit der Matrixzeilen. Für den Fall, dass $l = m$ ist, sind die Zeilen der Matrix linear abhängig, da sie sich nur um einen konstanten Faktor unterscheiden. Die Konditionszahl in der Spektralnorm wird durch den größten Eigenwert des Matrixprodukts

$$\underline{\underline{\mathbf{B}}} = \underline{\underline{\mathbf{A}}}^T \underline{\underline{\mathbf{A}}} = \begin{pmatrix} a_{11}^2 + (1+l)^2 a_{11}^2 & a_{11}a_{12} + (1+l)(1+m)a_{11}a_{12} \\ a_{11}a_{12} + (1+l)(1+m)a_{11}a_{12} & a_{12}^2 + (1+m)^2 a_{12}^2 \end{pmatrix} \quad (4.2.15)$$

definiert. Diese sind dann gegeben durch

$$\hat{B}_{1/2} = \frac{\text{sp}(\underline{\underline{\mathbf{B}}}) \pm \sqrt{(\text{sp}(\underline{\underline{\mathbf{B}}}))^2 - 4 \det(\underline{\underline{\mathbf{B}}})}}{2}, \quad (4.2.16)$$

mit der Spur $\text{sp}(\underline{\underline{\mathbf{B}}})$ und der Determinante $\det(\underline{\underline{\mathbf{B}}})$ der Matrix $\underline{\underline{\mathbf{B}}}$. Die Determinante von $\underline{\underline{\mathbf{B}}}$ ist gegeben durch

$$\det(\underline{\underline{\mathbf{B}}}) = a_{11}^2 a_{12}^2 (l - m)^2. \quad (4.2.17)$$

Sind nun die Zeilen der Kontrastfaktormatrix stark linear abhängig, d.h. $l \approx m$, dann geht die Determinante $\det(\underline{\underline{\mathbf{B}}})$ gegen Null, und man erhält für die Eigenwerte

$$\hat{B}_{1/2} \approx \frac{\text{sp}(\underline{\underline{\mathbf{B}}}) \pm \text{sp}(\underline{\underline{\mathbf{B}}})}{2}, \quad (4.2.18)$$

und es folgt

$$\hat{B}_{\max} \approx \text{sp}(\underline{\underline{\mathbf{B}}}) \quad (4.2.19)$$

$$\hat{B}_{\min} \approx 0. \quad (4.2.20)$$

Nach Gleichung 4.2.8 ist die Konditionszahl in der Spektralnorm gegeben durch

$$\text{cond}(\underline{\underline{\mathbf{A}}}) = \sqrt{\frac{\hat{B}_{\max}}{\hat{B}_{\min}}} \quad (4.2.21)$$

und da \hat{B}_{\min} nahezu verschwindet, divergiert die Konditionszahl.

Das bedeutet, um eine gut konditionierte Kontrastfaktormatrix $\underline{\underline{\mathbf{N}}}_c$ zu erhalten müssen die Zeilen der Matrix möglichst linear unabhängig sein. Dies kann durch die Dispersionsrelation der beteiligten Substanzen ermöglicht werden. Die Wellenlängen λ_k der Laser sind so zu wählen, dass die Brechungsindizes $n(\lambda_k)$ möglichst unterschiedlich sind.

Im Kapitel 3.4 wird beschrieben, wie man die Kontrastfaktoren des Systems nC12-IBB-THN bestimmen kann. Damit ist es möglich, die Konditionszahlen in den drei unterschiedlichen Konzentrationsbasen zu berechnen. In Abbildung 4.3 sind die Konditionszahlen über den gesamten Konzentrationsbereich bei einer Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ mit den unabhängigen Konzentrationen nC12 (c_1) und THN (c_2) exemplarisch dargestellt. Es ist bemerkenswert, dass, obwohl alle drei Konzentrationsbasen die selben Daten beschreiben, sich die Konditionszahlen in ihren Wertebereichen unterscheiden. So erhält man die besten Ergebnisse mit nC12-THN als unabhängige Konzentrationen. Hier ist die höchste Konditionszahl 52 und die niedrigste 30. Wählt man dagegen THN-IBB als Basis, so liegt die höchste Konditionszahl bei 135 und die niedrigste bei 80, was die schlechteste Wahl an unabhängigen Konzentration darstellt. In allen drei Fällen, kann man jedoch von *gut konditionierten* Kontrastfaktormatrizen über den gesamten Konzentrationsbereich sprechen, und es sollte möglich sein, verlässliche Transportkoeffizienten zu erhalten.

Sind die Brechungsindizes $n(\lambda_k)$ zu ähnlich, können die Konditionszahlen sehr schnell große Werte annehmen. Dies zeigen die Konditionszahlen von V. Sechenyh et al. [30] des Systems nC12-IBB-THN mit den Wellenlängen 670 nm und 925 nm. In Abbildung 4.4 sind diese dargestellt. Die Konditionszahlen erreichen dabei in der Mitte des Konzentrationsbereichs Werte von über 1000. Innerhalb dieses *schlecht konditionierten* Bereichs, wird es schwierig werden, verlässliche Transportkoeffizienten zu erhalten.

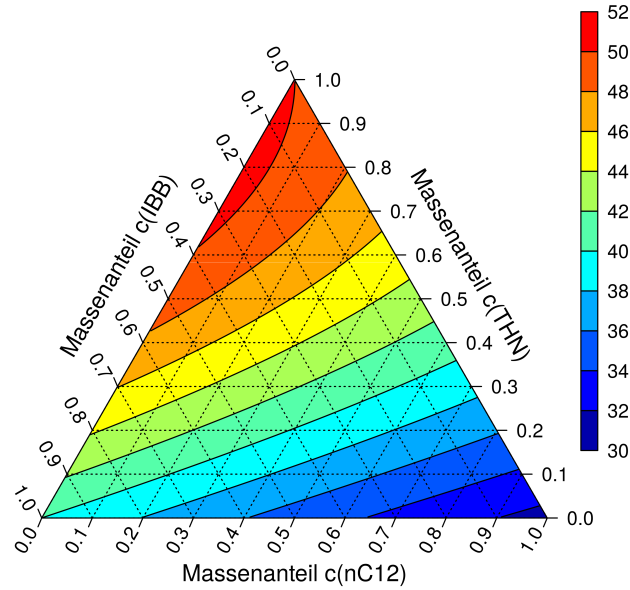


Abbildung 4.3: Konditionszahlen bei $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 405 nm und 633 nm. Die unabhängigen Konzentrationen sind nC12 (c_1) und THN (c_2), dies stellt die bestmögliche Wahl für das System nC12-IBB-THN dar.

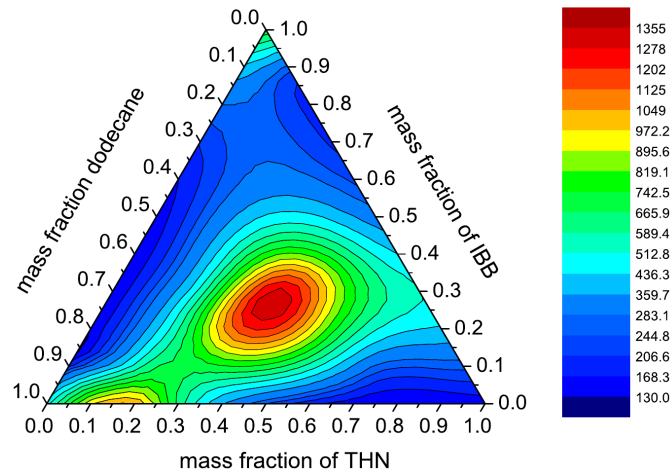


Abbildung 4.4: Konditionszahlen von V. Sechenyh et al. unter Verwendung der Wellenlängen 670 nm und 925 nm. Als unabhängige Konzentrationen wurde hier THN und IBB gewählt. Es ist deutlich zu erkennen, dass in der Mitte des Konzentrationsbereichs die Konditionszahl drastisch zu nimmt, was auf die schlechtere Wahl der beteiligten Wellenlängen zurückzuführen ist. Abbildung entnommen aus [30]. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3 Ergebnisse der Messungen binärer Gemische von nC12-IBB-THN

Zunächst wurden die binären Ränder des ternären Phasendiagramms vermessen und deren Transportkoeffizienten bestimmt, da sie als Grenzfälle der ternären Mischungen dienen. Dabei spielen die drei binären symmetrischen (Massenanteil) Mischungen von nC12-IBB-THN, die sogenannten *Fontainebleau* Benchmark Systeme, eine besondere Rolle. Diese wurden mit unterschiedlichen Messtechniken von fünf verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht [9] und sind als Referenzwerte weitläufig akzeptiert. Unter den verwendeten Techniken sind transiente holographische Gitter [10, 11], parallelepipedische Thermogravitationssäulen [12], Laser-Doppler-Anemometrie in vertikalen parallelepipedischen Säulen und die sogenannte „Open Ended Capillary“-Technik [13] sowie Messungen in porösen Medien mittels Thermogravitationssäulen [14]. Später wurden diese drei Systeme mit neueren Techniken, der optisch digitalen Interferometrie [63], der OBD-Technik [45] und mittels thermogravimetrischen Mikrosäulen [64] erneut untersucht und die Transportkoeffizienten verifiziert.

Mit der nun vorliegenden Zweifarben-OBD-Apparatur war es möglich, aus einer Messungen eines binären Gemischs zwei Datensätze zu erhalten, die unabhängig voneinander ausgewertet werden können. Dadurch erhält man zwei Sätze von Transportkoeffizienten, die verglichen werden können. Bei der Auswertung der binären Messungen konnte auf bereits vorhandene Programme und existierenden Quellcode zurückgegriffen werden, welche angepasst und weiterentwickelt wurden. Dabei wird die Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{th} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} , \quad (4.3.1)$$

mit den gemessenen Temperaturen der Kupferplatten als zeitabhängigen Randbedingungen numerisch gelöst. Als Optimierungsparameter werden die thermische Diffusivität D_{th} und ein Parameter ζ_{th} übergeben, der die Relaxationszeit der Thermistoren berücksichtigt. Da die Thermistoren nicht instantan einer Temperaturänderung der Kupferplatten folgen können und das Verhalten je nach Grad der Ankopplung durch die Wärmeleitpaste zwischen den Messungen variieren kann, wurde ζ_{th} als weiter Fitparameter hinzugefügt. Dies verbesserte den Verlauf der berechneten Kurven, verglichen mit den gemessenen, vor allem im Bereich des Temperatursprungs deutlich. Nach Erhalt des zeit- und ortsabhängigen Temperaturfeldes $T(z, t)$, kann auch die Konzentration $c(z, t)$ numerisch bestimmt werden

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + D_T c_0 (1 - c_0) \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} . \quad (4.3.2)$$

Hierbei stellen Diffusionskoeffizient D und Thermodiffusionskoeffizient D_T die Optimierungsparameter dar und c_0 die Konzentration der homogenen Probe.

Die Ablenkung der Laserstrahlen ist nach Gleichung (3.4.1) gegeben durch

$$\delta z_k = l \frac{\partial n_k}{\partial z} \left(\frac{l}{2n_k} + \frac{l_w}{n_{w,k}} + \frac{l_a}{n_{a,k}} \right) \frac{1}{l_{pixel}} = A_k \frac{\partial n_k}{\partial z} , \quad (4.3.3)$$

in der jetzt noch zusätzlich die Pixelgröße l_{pixel} der Zeilenkamera eingeht wobei der Index k wieder die Wellenlänge angibt. Da aber die Laserstrahlen eine endliche Breite besitzen und dies Einfluss auf den Verlauf der Messkurve hat, müssen die berechneten Lösungen dahingehend korrigiert werden. Kolodoner et al. schlug vor, dieses Problem durch eine Mittelung mit einem Gaußprofil über den Brechungsindexgradienten zu lösen [15]

$$\left\langle \frac{\partial n_K}{\partial z} \right\rangle = \int_{-h/2}^{+h/2} I_k(z) \frac{\partial n_k}{\partial z} dz \left[\int_{-h/2}^{+h/2} I_k(z) dz \right]^{-1} , \quad (4.3.4)$$

mit der Höhe h der Messzelle und der Intensität

$$I_k(z) = \exp \left(-\frac{z^2}{2\sigma_k^2} \right) . \quad (4.3.5)$$

Somit ergibt sich also für die Ablenkung der Laserstrahlen

$$\delta z_k = A_k \left\langle \frac{\partial n_k}{\partial z} \right\rangle , \quad (4.3.6)$$

wobei der Brechungsindexgradient nach Gleichung 3.4.2 gegeben ist durch

$$\frac{\partial n_k}{\partial z} = \left(\frac{\partial n_k}{\partial T} \right)_{p,c} \frac{\partial T}{\partial z} + \left(\frac{\partial n_k}{\partial c} \right)_{p,T} \frac{\partial c}{\partial z} . \quad (4.3.7)$$

Der Konzentrations- und Temperaturgradient kann aus den für jeden Zeitschritt berechneten Feldern $T(z, t)$ und $c(z, t)$ gebildet werden. Die Strahlbreite σ_k wird ebenfalls als Parameter übergeben, sowie die Geräteamplitude A_k und ein Offset. Der Optimierungsalgorithmus versucht anhand dieser sieben Parameter die berechnete Lösung durch Betrachtung der Fehlerquadratsumme an die Messdaten anzupassen. Zusätzlich müssen die Kontrastfaktoren $(\partial n_k / \partial T)_{p,c}$ und $(\partial n_k / \partial c)_{p,T}$, die Anfangskonzentration c_0 , die Höhe h der Messzelle sowie die mittlere Temperatur dem Programm übergeben werden. Bevor jedoch dieses gestartet werden kann, müssen noch die Messdaten vorbereitet werden. Dies übernimmt ein weiteres Programm, welches die Umrechnung der Zeit in Sekunden durchführt, einen Startzeitpunkt wählt und die Messdaten durch kubische Splines interpoliert um äquidistante Zeitabschnitte zu erhalten.

In Abbildung 4.5 sind als Beispiel die aufbereiteten Messsignale und die gefundenen Lösungen des Optimierungsalgorithmus aufgetragen. Dabei sind zusätzlich

einige interessante Bereiche vergrößert dargestellt, darunter das Ablenken der Laserstrahlen während des Temperatursprungs, der Diffusionsbereich in dem das Konzentrationssignal anwächst und der Bereich in dem das Signal in den stationären Zustand übergeht.

In Abbildung 4.6 sind die Transportkoeffizienten entlang der drei binären Ränder des Systems nC12-IBB-THN dargestellt und in Tabelle 4.2 aufgelistet. Neben den in dieser Arbeit mittels OBD gemessenen Koeffizienten bei den Wellenlängen 405 nm und 635 nm, sind auch die Ergebnisse von Mialdun et al. eingetragen, die durch unabhängige Messungen mittels „Optical Digital Interferometry“ (ODI) bestimmt wurden unter Verwendung einer Wellenlängen von 670 nm, sowie ein Diffusionskoeffizient der mittels „Taylor-Dispersion“-Technik (TDT) bestimmt wurde. Außerdem wurden die gemittelten Benchmarkwerte der symmetrischen Mischungen eingezeichnet [9–14, 45, 63]. Die gestrichelten Linien geben dabei Polynomfunktionen der Form

$$F(c) = a_0 + a_1c + a_2c^2 \quad (4.3.8)$$

wieder, die Koeffizienten sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Die in dieser Arbeit mittels OBD bestimmten binären Transportkoeffizienten und die Ergebnisse von Mialdun et al. die durch ODI in Brüssel bestimmt wurden, sind gemeinsam in [47] veröffentlicht. Die Ergebnisse der beiden Techniken weichen nur um wenige Prozent voneinander ab, wobei die größte Abweichung 7% beträgt. Zudem wurden weitere Messungen bei niedrigen Konzentrationen des Systems nC12-THN durchgeführt, die jedoch aufgrund des sehr niedrigen Konzentrationssignals ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen. Diese Messungen sind in Abbildung 4.6 dargestellt wurden aber ansonsten nicht weiter berücksichtigt.

Es sei noch angemerkt, dass die binären Messungen noch ohne Aluminiumabdeckung um die gesamte Profilschiene gemessen wurden, wodurch es zu einem erhöhten Positionsrauschen im Signal kommt.

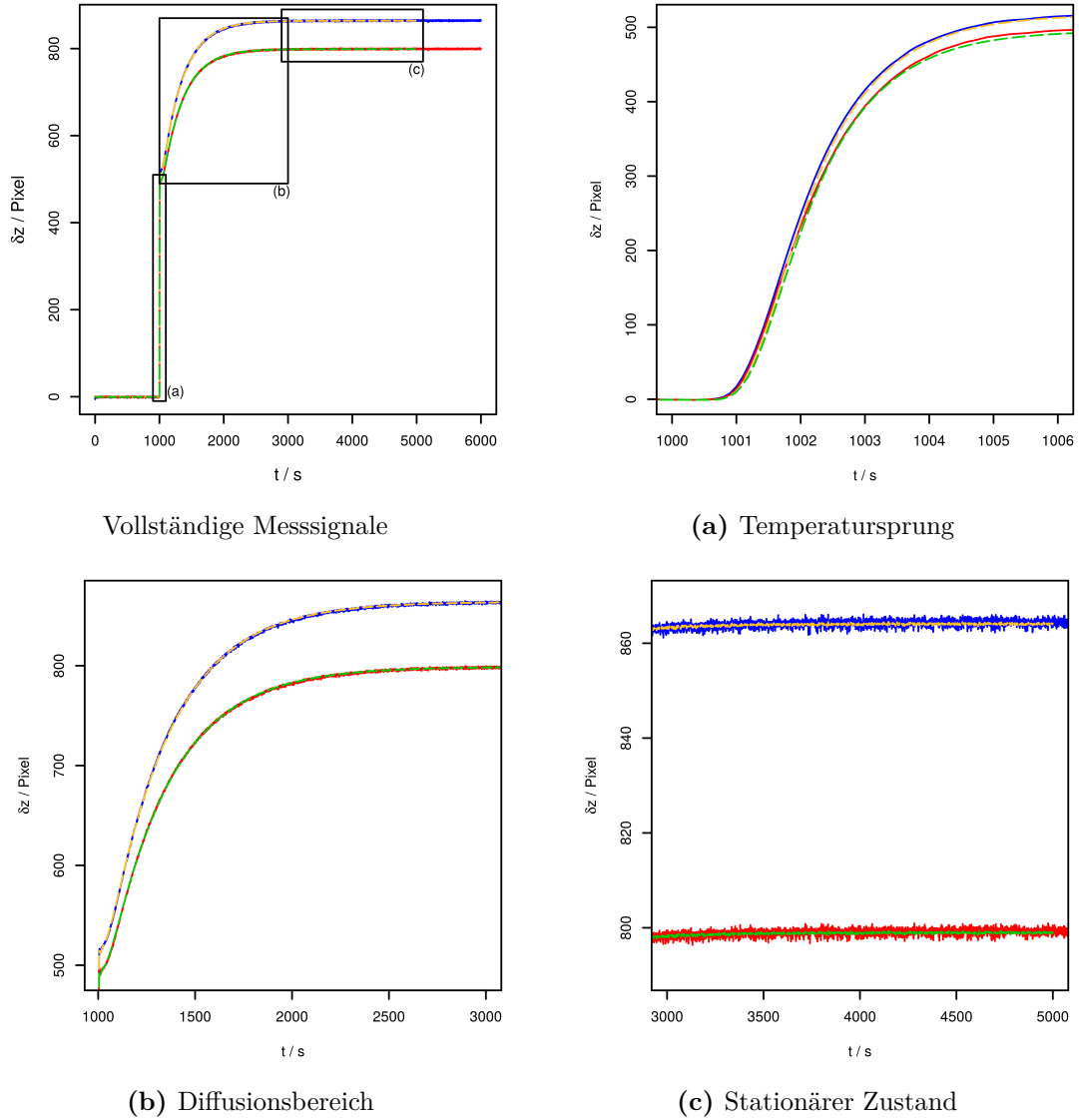


Abbildung 4.5: Messsignal der binären symmetrischen Mischung (Massenanteil) von nC12-THN bei einer mittleren Temperatur von 25 °C und einem Temperaturunterschied von 1 K. Die aufbereiteten Messdaten sind als durchgezogenen Linien dargestellt (blau für 405 nm, rot für 635 nm), die dazugehörigen numerischen Lösungen als gestrichelten Linien (gelb für 405 nm, grün für 635 nm).

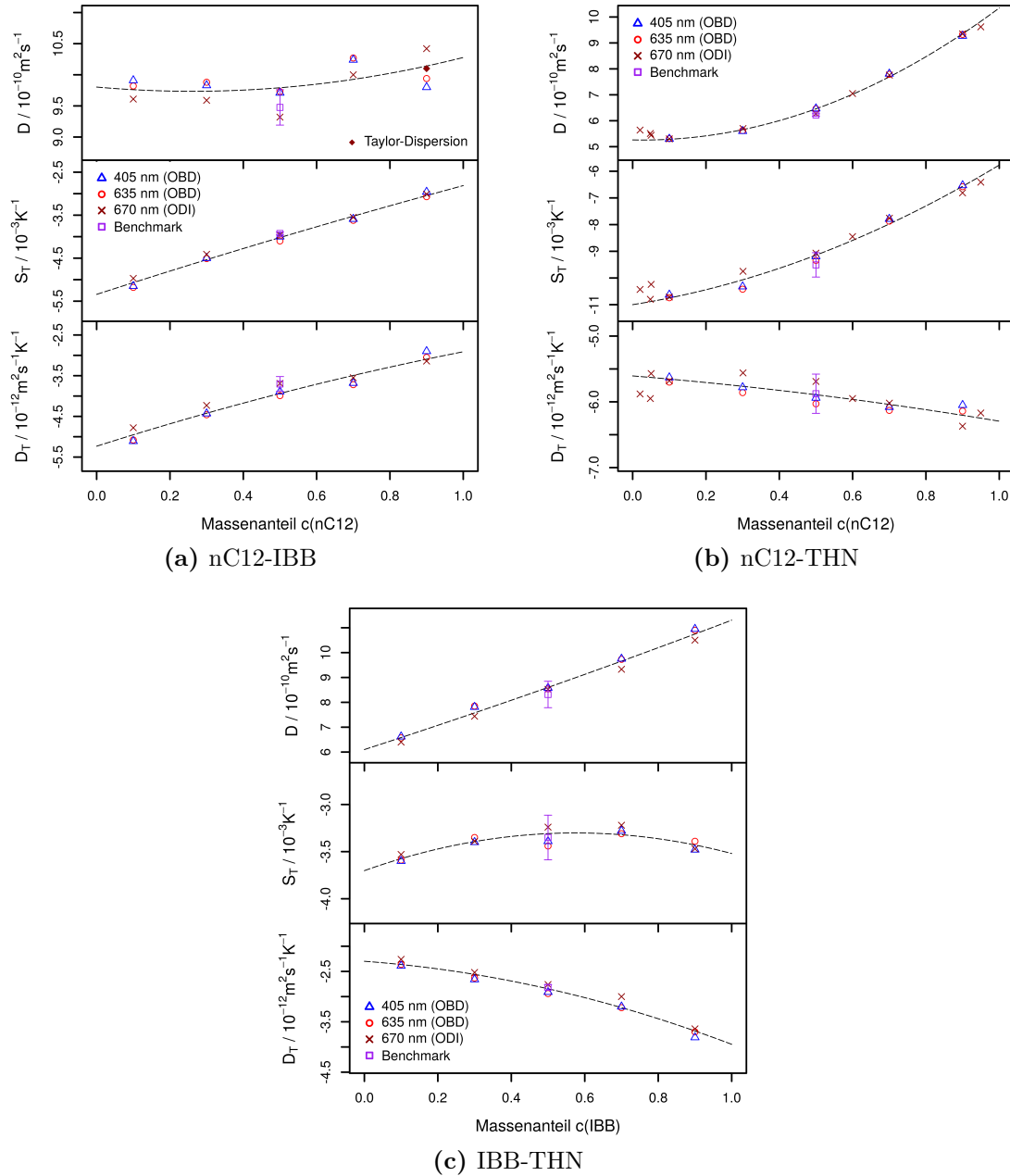


Abbildung 4.6: Transportkoeffizienten der binären Ränder von nC12-IBB-THN in Abhängigkeit der Konzentration (Massenanteil). Dabei beschreibt jeweils die erste Komponente die unabhängige Konzentration. Die Messungen mit den Wellenlängen 405 nm (blaue Dreiecke) und 635 nm (hellrote Kreise) wurden mittels OBD in dieser Arbeit bestimmt. Die Ergebnisse bei 670 nm (dunkelrote Kreuze) wurden von Mialdun et al. mittels ODI gemessen, die violetten Vierecke geben die Benchmarkwerte der symmetrischen Mischungen wieder. Die mittlere Temperatur betrug $T = 25^\circ\text{C}$. Ähnliche Abbildungen wurden zuerst in [47] veröffentlicht.

Tabelle 4.2: Die Soret-, Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten, bestimmt aus den Messungen mit 405 nm (OBD), 635 nm (OBD) und 670 nm (ODI). Die erste Komponente beschreibt dabei die unabhängige Konzentration. $T = 25^\circ\text{C}$. Diese Daten wurden zuerst in [47] veröffentlicht.

Massenanteil c			$D/10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$			$S_T/10^{-3}/\text{K}$			$D_T/10^{-12} \text{ m}^2/(\text{sK})$		
C_{12}	IBB	THN	405 nm	635 nm	670 nm	405 nm	635 nm	670 nm	405 nm	635 nm	670 nm
0.10	0.90	0	9.91	9.82	9.61	-5.15	-5.18	-4.97	-5.11	-5.08	-4.78
0.30	0.70	0	9.83	9.88	9.59	-4.50	-4.51	-4.41	-4.43	-4.46	-4.23
0.50	0.50	0	9.71	9.73	9.32	-4.00	-4.10	-3.96	-3.89	-3.99	-3.69
0.70	0.30	0	10.24	10.27	10.00	-3.59	-3.62	-3.55	-3.68	-3.72	-3.55
0.90	0.10	0	9.80	9.94	11.10	-2.96	-3.07	-2.85	-2.90	-3.05	-3.16
0	0.10	0.90	6.62	6.57	6.40	-3.60	-3.59	-3.53	-2.39	-2.36	-2.26
0	0.30	0.70	7.81	7.85	7.44	-3.40	-3.35	-3.39	-2.66	-2.63	-2.52
0	0.50	0.50	8.58	8.54	8.52	-3.39	-3.44	-3.24	-2.91	-2.94	-2.76
0	0.70	0.30	9.75	9.73	9.33	-3.28	-3.31	-3.22	-3.20	-3.22	-3.00
0	0.90	0.10	10.95	10.90	10.30	-3.48	-3.39	-3.35	-3.81	-3.70	-3.45
0.10	0	0.90	5.30	5.31	5.30	-10.63	-10.74	-10.70	-5.63	-5.70	-5.68
0.30	0	0.70	5.60	5.62	5.70	-10.32	-10.42	-9.75	-5.78	-5.86	-5.56
0.50	0	0.50	6.47	6.46	6.27	-9.19	-9.34	-9.07	-5.94	-6.03	-5.69
0.70	0	0.30	7.81	7.79	7.76	-7.79	-7.87	-7.76	-6.08	-6.13	-6.02
0.90	0	0.10	9.27	9.33	9.35	-6.53	-6.58	-6.81	-6.05	-6.14	-6.37

Tabelle 4.3: Koeffizienten der Polynome zweiter Ordnung zur Beschreibung der binären Transportkoeffizienten in Abhängigkeit der Konzentration c (Massenanteil). Die unabhängige Konzentration ist jeweils die erste Komponente. $T = 25^\circ\text{C}$. Diese Daten wurden zuerst in [47] veröffentlicht.

	$D/10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$			$S_T/10^{-3}/\text{K}$			$D_T/10^{-12} \text{ m}^2/(\text{s K})$		
	a_0	a_1	a_2	a_0	a_1	a_2	a_0	a_1	a_2
nC12-IBB	9.80	-0.52	0.99	-5.34	2.76	-0.23	-5.23	2.86	-0.54
IBB-THN	6.10	4.79	0.41	-3.70	1.39	-1.21	-2.30	-0.54	-1.11
nC12-THN	5.26	-0.29	5.38	-11.00	2.19	3.04	5.61	-0.46	-0.23

4.4 Ergebnisse der Messungen ternärer Gemische von nC12-IBB-THN

Durch die Messungen der Transportkoeffizienten entlang der binären Ränder des ternären Phasendiagramms, ist auch gleichzeitig ein Referenzrahmen für die Messungen mit ternären Gemischen entstanden. Die Ergebnisse aus ternären Experimenten müssen im Grenzfall einer verschwindenden Konzentrationen in die der binären übergehen. Für die zwei unabhängigen Konzentrationen eines ternären Gemischs ergibt sich für die diffusiven Flüsse, siehe Kapitel 2.5,

$$\mathbf{j}_1 = -\rho \left(D_{11} \nabla c_1 + D_{12} \nabla c_2 + D'_{T,1} \nabla T \right) \quad (4.4.1)$$

$$\mathbf{j}_2 = -\rho \left(D_{21} \nabla c_1 + D_{22} \nabla c_2 + D'_{T,2} \nabla T \right) , \quad (4.4.2)$$

und für die zeitliche Entwicklung (in einer Dimension) erhält man

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_{11} \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} + D_{12} \frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2} + D'_{T,1} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (4.4.3)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_{21} \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} + D_{22} \frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2} + D'_{T,2} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} . \quad (4.4.4)$$

Erste Messungen mit einer Zweifarben-OBD-Apparatur wurden bereits von Königer et al. an der symmetrischen Mischung (Massenanteil) von nC12-IBB-THN durchgeführt und in [25, 26] beschrieben. Die Auswertung der Messdaten erfolgte dabei analog zu den oben erwähnten Verfahren für binären Mischungen. Es wurden durch numerische Integration obige Gleichungen, zusammen mit der Wärmeleitungsgleichung (4.3.1) gelöst. Die Diffusionskoeffizienten D_{ij} und Thermodiffusionskoeffizienten $D'_{T,i}$ wurden als zu optimierenden Parameter übergeben. Auch in dieser Arbeit wurde zunächst versucht mit dieser Methode die Transportkoeffizienten zu bestimmen. Es zeigten sich jedoch sehr schnell diverse Schwierigkeiten: Zum einen benötigt eine Auswertung sehr viel Zeit, da durch die numerischen Integration die Zeitschritte vorgegeben sind, zum anderen brach der Algorithmus sehr häufig aufgrund von Berechnungsfehlern ab. Selbst wenn Lösungen gefunden wurden, die eine gute Beschreibung der gemessenen Daten erlaubten, so unterschieden sich diese, insbesondere bei den Diffusionskoeffizienten. Diese Methode erschien daher für eine zuverlässige und reproduzierbare Auswertung als ungeeignet.

Es musste daher eine neue Auswertungsroutine entwickelt werden, die robuste und zuverlässige Ergebnisse liefert. Dabei sollte die Analyse der Daten in zwei Schritten erfolgen. Zunächst sollen aus den gemessenen Daten die Parameter bestimmt werden, die das OBD-Messsignal charakterisieren. Anschließend können diese verwendet werden um die Transportkoeffizienten zu berechnen. In den nächsten Unterkapiteln wird das OBD-Messsignal einer ternären Messung im Detail betrachtet, eine robuste Auswertungsroutine entwickelt und die Fehlerfortpflanzung sowie

die Aussagekraft der gewonnen Koeffizienten diskutiert. Danach werden die Ergebnisse der ternären Messungen über den gesamten Konzentrationsbereich des Systems nC12-IBB-THN dargestellt.

4.4.1 Das Zweifarben-OB-D-Messsignal ternärer Mischungen

Die Idee und theoretische Beschreibung einer Mehrfarben-OB-D-Apparatur zur Bestimmung der Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten wurde zuerst von Haugen und Firoozabadi in [48] veröffentlicht. Im Folgenden wird daher im Wesentlichen auf diese Ausarbeitung zurückgegriffen. Diese Beschreibung, wie sie im Zusammenhang mit den nächsten Kapiteln zur genaueren Analyse des Messsignals verwendet wird, findet sich auch in [65] wieder. Für die zwei unabhängigen Konzentrationen eines ternären Gemischs erhält man die Flussgleichungen 4.4.1 und 4.4.2. Diese können auch kompakter geschrieben werden als

$$\underline{\mathbf{J}} = -\rho \left(\underline{\underline{\mathbf{D}}} \underline{\nabla c} + \underline{D'_T} \nabla T \right), \quad (4.4.5)$$

dabei beschreiben die Vektoren $\underline{\mathbf{J}} = (\mathbf{j}_1, \mathbf{j}_2)^T$ und $\underline{\nabla c} = (\nabla c_1, \nabla c_2)^T$ jeweils einen 2d-Vektor im Konzentrationsraum, dessen Einträge 3d-Vektoren im Realraum darstellen. Daneben gibt es auch Vektoren mit skalare Größen, wie die Thermodiffusionskoeffizienten $\underline{D'_T} = (D'_{T,1}, D'_{T,2})^T$ und die Einträge $D_{ij}(i, j = 1, 2)$ der Diffusionsmatrix $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ im 2d-Konzentrationsraum. Bis zu welcher Größe sich die Konzentrationsgradienten im stationären Zustand aufbauen geben die Soret-Koeffizienten $\underline{S'_T} = \underline{\underline{\mathbf{D}}}^{-1} \underline{D'_T}$ an. Mit dieser Notation gibt ein einfacher Unterstrich einen Vektor im 2d-Konzentrationsraum an, ein fett gedruckter Buchstabe ohne Unterstrich und der Nabla-Operator stellen Vektoren im 3d-Realraum dar. Ein fett gedruckter Buchstabe mit zwei Unterstrichen bezeichnet eine Matrix.

Im stationären Zustand verschwinden die diffusiven Flüsse ($\underline{\mathbf{J}} = 0$) und es folgt

$$\underline{\nabla c} = -\underline{S'_T} \nabla T. \quad (4.4.6)$$

Die zeitliche Entwicklung der unabhängigen Konzentrationen ist gegeben durch die Kontinuitätsgleichung der Massenerhaltung und führt auf ein System zweier gekoppelter Differentialgleichungen

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} c = -\text{div} \underline{\mathbf{J}} \quad (4.4.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} c = \underline{\underline{\mathbf{D}}} (\nabla^2 c) + \underline{D'_T} \nabla^2 T. \quad (4.4.8)$$

Die Wärmeleitung erfolgt wesentlich schneller als die Massendiffusion, weshalb der Temperaturgradient direkt nach dem Einschaltvorgang als konstant angenommen

werden kann. Der letzte Term in Gleichung 4.4.8 verschwindet unter dieser Annahme, da $\nabla^2 T = 0$ ist und man erhält die gekoppelten Diffusionsgleichungen in z -Richtung innerhalb der Messzelle

$$\frac{\partial}{\partial t} \underline{c} = \underline{\underline{D}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \underline{c} . \quad (4.4.9)$$

Das Problem der Kopplung dieser Gleichungen, lässt sich durch eine geeignete Koordinatentransformation beheben. Verwendet man die Transformation:

$$\underline{C} = \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{c}, \text{ mit } \underline{\underline{\hat{D}}} = \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\underline{D}} \underline{\underline{V}} \quad (4.4.10)$$

wobei $\underline{\underline{V}}$ die Eigenvektormatrix der Diffusionsmatrix darstellt und $\underline{\underline{\hat{D}}}$ eine Diagonalmatrix mit ihren Eigenwerten \hat{D}_i . Man erhält so die entkoppelten Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial t} \underline{C} = \underline{\underline{\hat{D}}} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} \underline{C} \right) \quad (4.4.11)$$

in dem nun transformierten Konzentrationsraum. Aus dieser Gleichung lassen sich die Konzentrationsgradienten bestimmen. Da sich die zwei Gleichungen lediglich in ihren Zeitkonstanten $\tau_i = h^2 / \hat{D}_i$ unterscheiden, teilen sie sich die gleiche Lösung.

Es bietet sich hier, an für die weitere Diskussion dimensionslose Variablen einzuführen. Wenn $\underline{\delta c}_\infty = (\delta c_{\infty,1}, \delta c_{\infty,2})^T$ die Konzentrationsänderung der unabhängigen Konzentrationen zwischen der warmen und kalten Platte im stationären Zustand beschreibt, besteht der Zusammenhang

$$\underline{\delta C}_\infty = \underline{\underline{V}}^{-1} \underline{\delta c}_\infty \quad (4.4.12)$$

zu den transformierten Variablen. Normiert man nun die neuen Variablen auf ihre Amplituden im stationären Zustand, die z -Koordinate auf die Höhe h der Messzelle und die Zeit auf die charakteristischen Zeitkonstanten τ_i so erhält man die dimensionslosen Variablen

$$\underline{\delta \tilde{C}} = \begin{pmatrix} 1/\delta C_{\infty,1} & 0 \\ 0 & 1/\delta C_{\infty,2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \underline{\underline{\delta C}}_\infty^{-1} \underline{C} \quad (4.4.13)$$

$$\tilde{z} = \frac{z}{h} \quad (4.4.14)$$

$$\tilde{t}_i = \frac{t}{\tau_i} = \frac{\hat{D}_i}{h^2} t . \quad (4.4.15)$$

Damit werden die Diffusionsgleichungen zu

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial^2}{\partial \tilde{z}^2} \tilde{C} \quad (4.4.16)$$

mit dem 2d-Vektor $\partial\tilde{C}/\partial\tilde{t} = (\partial\tilde{C}_1/\partial\tilde{t}_1, \partial\tilde{C}_2/\partial\tilde{t}_2)^T$.

Das Lösen dieser Gleichung wird von Haugen und Firoozabadi in [66] im Detail beschrieben und ist im Anhang B skizziert. Man erhält dann für den Konzentrationsgradienten in dimensionslosen Variablen

$$\begin{aligned} \frac{\partial\tilde{C}_i}{\partial\tilde{z}} = & 1 + \frac{1}{2} \sum_{n=-N}^N (-1)^n \left[\operatorname{erf} \left(\frac{2\tilde{z} - 2n - 1}{4\sqrt{\tilde{t}_i}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{2\tilde{z} - 2n + 1}{4\sqrt{\tilde{t}_i}} \right) \right] \\ & + \sum_{n=-N}^N (-1)^n \frac{1}{4\sqrt{\pi\tilde{t}_i}} \left[\exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - 2n + 1)^2}{16\tilde{t}_i} \right) + \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - 2n - 1)^2}{16\tilde{t}_i} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.4.17)$$

Für $N \rightarrow \infty$ verschwindet der Term in der zweiten Zeile, da sich die Summanden gegenseitig aufheben.

Man betrachte nun einen Laserstrahl, mit Index k , der parallel zur optischen Achse verläuft und die Messzelle passiert. Die Ablenkung des Laserstrahls ist proportional zum Gradienten des Brechungsindex n_k , wie es bereits in den vorherigen Kapiteln in den Gleichungen 3.4.1 bzw. 4.3.3 angegeben wurde:

$$\delta z_k = l \frac{\partial n_k}{\partial z} \left(\frac{l}{2n_k} + \frac{l_w}{n_{w,k}} + \frac{l_a}{n_{a,k}} \right) \frac{1}{l_{pixel}} = A_k \frac{\partial n_k}{\partial z}. \quad (4.4.18)$$

Der Brechungsindexgradient $(\partial n_k/\partial z)$ hat einen thermischen Anteil, der durch den Temperaturgradient verursacht wird und einen Anteil der aus den beiden Konzentrationsgradienten der unabhängigen Konzentrationen die durch die Thermodiffusion entstehen

$$\frac{\partial n_k}{\partial z} = \left(\frac{\partial n_k}{\partial T} \right)_{p,c_1,c_2} \frac{\partial T}{\partial z} + \left(\frac{\partial n_k}{\partial c_1} \right)_{p,T,c_2} \frac{\partial c_1}{\partial z} + \left(\frac{\partial n_k}{\partial c_2} \right)_{p,T,c_1} \frac{\partial c_2}{\partial z}. \quad (4.4.19)$$

Für beide Laserstrahlen erhält man in der vektoriellen Schreibweise für die Ablenkungen $\underline{\delta z}$

$$\underline{\delta z} = \underline{\mathbf{A}} \left[\left(\frac{\partial \underline{n}}{\partial T} \right)_{p,c_1,c_2} \frac{\partial T}{\partial z} + \underline{\mathbf{N}}_c \frac{\partial \underline{c}}{\partial z} \right] \quad (4.4.20)$$

mit den Vektoren der Strahlablenkung $\underline{\delta z} = (\delta z_1, \delta z_2)^T$, den Konzentrationsgradienten $\partial \underline{c}/\partial z = (\partial c_1/\partial z, \partial c_2/\partial z)^T$, der Kontrastfaktormatrix (siehe Kapitel 4.2)

$$\underline{\mathbf{N}}_c = \begin{pmatrix} \partial_{c_1} n_1 & \partial_{c_2} n_1 \\ \partial_{c_1} n_2 & \partial_{c_2} n_2 \end{pmatrix} \quad (4.4.21)$$

und der Amplitudenmatrix

$$\underline{\mathbf{A}} = \begin{pmatrix} A_1 & 0 \\ 0 & A_2 \end{pmatrix}, \quad (4.4.22)$$

wobei die A_i durch Gleichung 4.4.18 gegeben sind.

Drückt man die Ablenkung der Laserstrahlen mit Hilfe der dimensionslosen, transformierten Konzentrationsgradienten aus, so erhält man

$$\underline{\delta z} = \underline{\mathbf{A}} \left[\left(\frac{\partial \underline{n}}{\partial T} \right)_{p, c_1, c_2} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{h} \underline{\mathbf{N}}_{\text{c}} \underline{\mathbf{V}} \underline{\delta \mathbf{C}}_{\infty} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{z}} \right], \quad (4.4.23)$$

wobei die Transformation der Kontrastfaktoren analog verläuft:

$$\underline{\mathbf{N}}_{\text{C}} = \underline{\mathbf{N}}_{\text{c}} \underline{\mathbf{V}}. \quad (4.4.24)$$

Das Matrixprodukt zwischen der Eigenvektormatrix $\underline{\mathbf{V}}$ und den transformierten Konzentrationsänderungen im Unendlichen, $\underline{\delta \mathbf{C}}_{\infty}$, stellt ebenfalls eine Eigenvektormatrix der Diffusionsmatrix $\underline{\mathbf{D}}$ dar, da $\underline{\delta \mathbf{C}}_{\infty}$ eine Diagonalmatrix ist. Die Zeilensummen der entstehenden Matrix aus dem Produkt $\underline{\mathbf{V}} \underline{\delta \mathbf{C}}_{\infty}$ entsprechen den tatsächlichen Konzentrationsänderungen im Laborsystem.

Da die Wärmeleitung deutlich schneller ist als die Massendiffusion, kann man den Temperaturgradient in obiger Gleichung als konstant annehmen und durch den angelegten Temperaturunterschied δT zwischen den beiden Platten und deren Abstand h ausdrücken: $\partial T / \partial z = \delta T / h$. Die thermischen Signale werden dadurch zu Konstanten, deren Wert durch die thermischen Kontrastfaktoren bestimmt wird:

$$\underline{\delta z}_{\text{T}} = \left(\frac{\partial \underline{n}}{\partial T} \right)_{p, c_1, c_2} \frac{\delta T}{h}. \quad (4.4.25)$$

Normiert man nun Gleichung 4.4.23 auf die thermischen Amplituden $\underline{\delta z}_{\text{T}}$, so erhält man

$$\underline{\delta z}^{\text{norm}} = \underline{\mathbf{A}} \left[\underline{\mathbf{1}} + \frac{1}{\delta T} \underline{\mathbf{N}}_{\text{T}}^{-1} \underline{\mathbf{N}}_{\text{c}} \underline{\mathbf{V}} \underline{\delta \mathbf{C}}_{\infty} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{z}} \right], \quad (4.4.26)$$

mit dem Vektor $\underline{\mathbf{1}} = (1, 1)^{\text{T}}$ und der Matrix der thermischen Kontrastfaktoren

$$\underline{\mathbf{N}}_{\text{T}} = \begin{pmatrix} \partial_T n_1 & 0 \\ 0 & \partial_T n_2 \end{pmatrix} \quad (4.4.27)$$

unter Verwendung der Abkürzung $\partial_T n_k = (\partial n_k / \partial T)_{p, c_i, c_j}$.

Die Dynamik wird dann durch das Konzentrationssignal vorgegeben, welches aus einer Amplitudenmatrix

$$\underline{\mathbf{M}} = \frac{1}{\delta T} \underline{\mathbf{N}}_{\text{T}}^{-1} \underline{\mathbf{N}}_{\text{c}} \underline{\mathbf{V}} \underline{\delta \mathbf{C}}_{\infty} \quad (4.4.28)$$

besteht, und den zeitabhängigen dimensionslosen Konzentrationsgradienten

$$\partial \tilde{C} / \partial \tilde{z} = (\partial \tilde{C}_1 / \partial \tilde{z}(z, h, \hat{D}_1, t), \partial \tilde{C}_2 / \partial \tilde{z}(z, h, \hat{D}_2, t))^{\text{T}}. \quad (4.4.29)$$

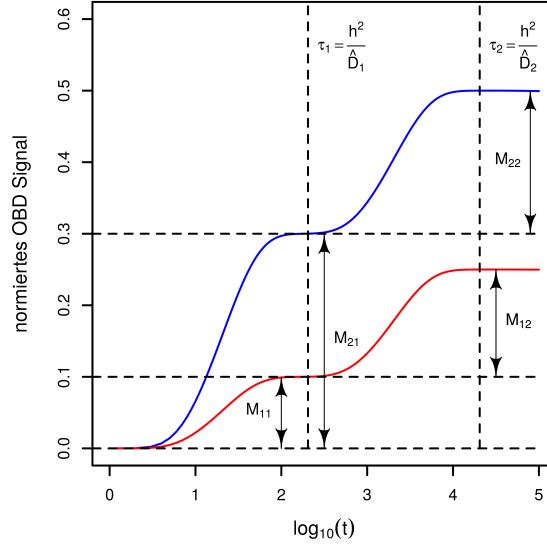


Abbildung 4.7: Skizze eines fiktiven OBD-Signals und dessen charakteristische Parameter $\{\underline{\mathbf{M}}, \hat{D}_1, \hat{D}_2\}$. Zur besseren Darstellung wurde eine logarithmische Zeitachse gewählt. In einem realen Experiment werden die Eigenwerte \hat{D}_i bzw. die Zeitkonstanten τ_i nicht so gut trennbar sein, weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die Amplitude M_{ki} unterschiedliche Vorzeichen haben können.

Ein ternäres Zweifarben-OBD-Signal wird also durch die vier Einträge der Amplitudenmatrix $\underline{\mathbf{M}}$ und die zwei Eigenwerten \hat{D}_1 und \hat{D}_2 der Diffusionsmatrix $\underline{\mathbf{D}}$ definiert. Das normierte Signal lässt sich nun schreiben als

$$\underline{z}_{\text{OBD}}^{\text{norm}} = \delta \underline{z}^{\text{norm}}(t) = \underline{\mathbf{1}} + \underline{\mathbf{M}} \underline{f}_{\text{OBD}}(t) , \quad (4.4.30)$$

mit der Abkürzung $\underline{f}_{\text{OBD}} = \partial \tilde{\underline{C}}(t) / \partial \tilde{z}$ für die zeitliche Entwicklung. Die Geräteamplituden $\underline{\mathbf{A}}$ wurden der Einfachheit halber weggelassen, da sie für die weitere Diskussion nicht nötig sind. In Abbildung 4.7 ist ein fiktives OBD-Signal und dessen charakteristische Parameter $\{\underline{\mathbf{M}}, \hat{D}_1, \hat{D}_2\}$ dargestellt. Man beachte dabei die nicht sehr intuitive Bedeutung der Zeitkonstanten $\tau_i = h^2 / \hat{D}_i$, siehe dazu Gleichung (4.4.17).

Die Gleichung 4.4.30 kann nun an die Messkurven angefitet werden, und man erhält daraus die sechs Parameter $\{\underline{\mathbf{M}}, \hat{D}_1, \hat{D}_2\}$, die mit den Transportkoeffizienten verknüpft sind. Um dies zu verdeutlichen, ist es sinnvoll die Matrix $\underline{\mathbf{U}}$ einzuführen, die definiert ist durch

$$\underline{\mathbf{U}} = \underline{\mathbf{V}} \underline{\delta \mathbf{C}}_{\infty} = \delta T \underline{\mathbf{N}}_{\text{c}}^{-1} \underline{\mathbf{N}}_{\text{T}} \underline{\mathbf{M}} \quad (4.4.31)$$

und, wie schon erwähnt, auch eine Eigenvektormatrix der Diffusionsmatrix darstellt. Demnach ist die Diffusionsmatrix $\underline{\mathbf{D}}$ gegeben durch

$$\underline{\mathbf{D}} = \underline{\mathbf{U}} \underline{\hat{\mathbf{D}}} \underline{\mathbf{U}}^{-1} . \quad (4.4.32)$$

Die Thermodiffusionskoeffizienten \underline{D}'_T erhält man aus dem stationären Zustand $\delta c_\infty = -\underline{S}'_T \delta T$ mit $\underline{S}'_T = \underline{\underline{D}}^{-1} \underline{D}'_T$

$$\underline{D}'_T = -\frac{1}{\delta T} \underline{\underline{D}} \delta c_\infty \quad (4.4.33)$$

$$= -\frac{1}{\delta T} \underline{\underline{D}} \underline{\underline{V}} \underline{\delta \underline{C}}_\infty \underline{1} \quad (4.4.34)$$

$$= -\frac{1}{\delta T} \underline{\underline{U}} \underline{\hat{\underline{D}}} \underline{1} . \quad (4.4.35)$$

Dadurch lassen sich die Transportkoeffizienten durch den Variablensatz $\{\underline{\underline{M}}, \hat{D}_1, \hat{D}_2\}$ wie folgt ausdrücken

$$\underline{\underline{D}} = (\underline{\underline{N}}_c^{-1} \underline{\underline{N}}_T \underline{\underline{M}}) \underline{\hat{\underline{D}}} (\underline{\underline{M}}^{-1} \underline{\underline{N}}_T^{-1} \underline{\underline{N}}_c) \quad (4.4.36)$$

$$\underline{D}'_T = -\underline{\underline{N}}_c^{-1} \underline{\underline{N}}_T \underline{\underline{M}} \underline{\hat{\underline{D}}} \underline{1} \quad (4.4.37)$$

$$\underline{S}'_T = -\underline{\underline{N}}_c^{-1} \underline{\underline{N}}_T \underline{\underline{M}} \underline{1} . \quad (4.4.38)$$

4.4.2 Robuste Größen eines Zweifarben-OBD-Messsignals

Im vorherigen Kapitel wurde dargestellt, durch welche Größen ein ternäres OBD-Experiment charakterisiert wird. Es handelt sich dabei um sechs Parameter: die Amplitudenmatrix $\underline{\underline{\mathbf{M}}}$ und die zwei Eigenwerte \hat{D}_i der Diffusionsmatrix $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$. Nun soll analysiert werden, wie gut diese Parameter bestimmt werden können und ob es alternative Größen zur Beschreibung eines ternären Messsignals gibt. Die folgenden Ergebnisse und Diskussionen sind in [65] veröffentlicht.

Wie bereits gezeigt wurde, lässt sich ein auf das thermische Signal normiertes OBD-Messsignal schreiben als

$$\underline{s}_{\text{OBD}}^{\text{norm}} = \underline{1} + \underline{\underline{\mathbf{M}}} \underline{f}_{\text{OBD}}(t) . \quad (4.4.39)$$

Es wird dann durch die Amplitudenmatrix $\underline{\underline{\mathbf{M}}}$ und den zeitabhängigen Funktionen $\underline{f}_{\text{OBD}}(t)$ dargestellt. Diese Beschreibung lässt sich auch auf weitere optische Techniken anwenden, wie z.B. die optische digitale Interferometrie (ODI) [63, 67, 68], optische Strahlablenkung auf einer Mikroskala (mikro-OBD) [69], thermische Linsen (TL) [70] oder das „Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering“ (TDFRS) [11, 71, 72]. Sie alle lassen sich durch die Gleichung

$$\underline{s}_x^{\text{norm}} = \underline{1} + \underline{\underline{\mathbf{M}}} \underline{f}_x(t) \quad (4.4.40)$$

beschreiben und unterscheiden sich nur im zeitlichen Verhalten des dimensionslosen Konzentrationssignals $\underline{f}_x(t)$. Die Form der Funktionen $\underline{f}_x(t)$ ist ausschließlich durch die Randbedingungen des Experiments bestimmt. Der Index x steht für die jeweilige Apparatur.

Es soll nun der Fall eines fiktiven Zweifarben-TDFRS-Experiments diskutiert werden, dieses Experiment hat den entscheidenden Vorteil, die einfachste Zeitabhängigkeit zu besitzen. Der wesentliche Unterschied zu einer OBD-Messung liegt darin, dass hier der Temperaturgradient nicht von den Rändern der Messzelle aufgebaut wird, sondern periodisch innerhalb des Probenvolumens. Dazu wird der Probe ein absorbierender Farbstoff hinzugefügt und mittels eines Schreiberlasers ein holographisches Gitter erzeugt und somit periodisch geheizt. Durch Thermodiffusion entsteht dann ein Konzentrationsgitter, welches eine periodische Modulation des Brechungsindex zur Folge hat. Diese kann dann unter der Bragg-Bedingung mit einem Leselaser ausgelesen werden. Für ein ternäres Experiment werde zwei Leselaser mit unterschiedlichen Wellenlänge benötigt. Detektiert wird die heterodyne Beugungseffizienz, sie ist proportional zur Modulationstiefe des Temperatur- und Konzentrationsgitters [11, 73]. An die Stelle der Höhe h der Messzelle, wie sie im Falle eines OBD-Experiments benötigt wird, kommt nun die charakteristische Länge $d/(2\pi)$, wobei d den Gitterabstand beschreibt. In einem TDFRS-Experiment wird nur eine Fourier-Mode mit dem Gittervektor $q = 2\pi/d$ angeregt und die normierte

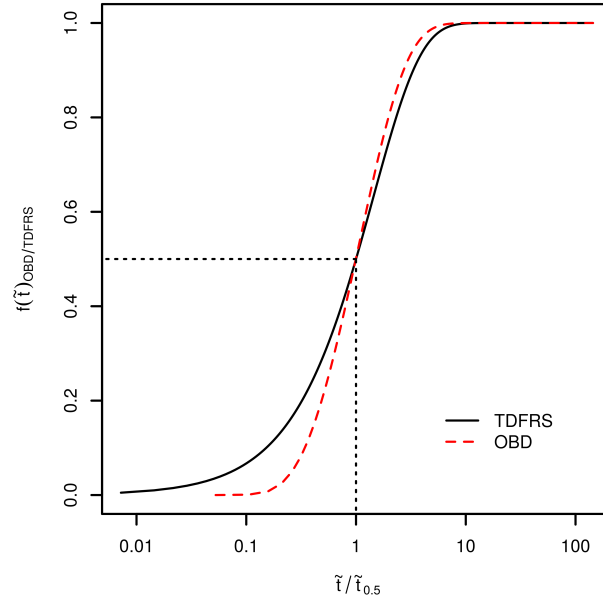


Abbildung 4.8: Zeitverhalten eines OBD-Signals $f_{\text{OBD},i}(t)$ und eines TDFRS-Signals $f_{\text{TDFRS},i}(t)$ aufgetragen gegen eine reduzierte Zeit und normiert auf die Halbwertszeit $\tilde{t}_{0.5}$. Diese Abbildung wurde zuerst in [65] veröffentlicht.

dimensionslose Konzentrationsfunktion wird zu einer einfachen Exponentialfunktion. Somit ergibt sich für die Beschreibung des Messsignals

$$\underline{s}_{\text{TDFRS}}^{\text{norm}} = \underline{1} + \underline{\mathbf{M}} \underline{f}_{\text{TDFRS}}(t) \quad (4.4.41)$$

$$f_{\text{TDFRS},i}(t) = 1 - \exp(-\tilde{t}_i) \quad (4.4.42)$$

$$\tilde{t}_i = \frac{t}{d^2/(4\pi^2 \hat{D}_i)} = t \hat{D}_i q^2. \quad (4.4.43)$$

Vergleicht man nun das zeitliche Verhalten eines OBD-Signals mit dem eines TDFRS-Experiments, so erkennt man, dass beide monoton ansteigende Funktionen sind, bei Null beginnen und asymptotisch gegen Eins laufen. Dabei steigt $f_{\text{OBD}}(t)$ schneller an und hat auch früher als das TDFRS-Signal das Plateau erreicht. In Abbildung 4.8 sind die beiden Funktionen für eine Wellenlänge gegen eine reduzierte Zeit aufgetragen, die auf die Halbwertszeit $\tilde{t}_{0.5}$ normiert wurde.

Betrachtet man nun beide Signale für den Fall großer Zeiten ($t \rightarrow \infty$), so laufen sie asymptotisch in die Plateaus $a_k = M_{k1} + M_{k2}$. Die Soret-Koeffizienten sind durch die Separation der Konzentrationen im stationären Zustand definiert und beinhalten daher keine Information über die Dynamik des Signals, wie aus Glei-

chung (4.4.38) hervorgeht. Somit gilt für den asymptotischen Grenzfall

$$\underline{s}_x^{\text{norm}}(t \rightarrow \infty) = \underline{1} + \underline{\underline{\mathbf{M}}} \underline{1} \quad (4.4.44)$$

$$= \underline{1} + \begin{pmatrix} M_{11} + M_{12} \\ M_{21} + M_{22} \end{pmatrix} \quad (4.4.45)$$

$$= \underline{1} - \underline{\underline{\mathbf{N}}}_T^{-1} \underline{\underline{\mathbf{N}}}_c \underline{S}'_T \quad (4.4.46)$$

$$= \underline{1} + \underline{a} \ , \quad (4.4.47)$$

dabei steht x sowohl für OBD als auch TDFRS.

Neben diesen asymptotischen Plateaus kann noch eine weitere Größe aufgrund der mathematischen Einfachheit des dynamischen Signals einer TDFRS-Messung ausgemacht werden. Betrachtet man das TDFRS-Signal für kurze Zeiten, sieht man, dass die Anfangssteigung des Signals durch die Thermodiffusionskoeffizienten bestimmt wird. Sofort nachdem der Temperaturgradient aufgebaut wurde, ist das System noch immer homogen ($\underline{\nabla}c = 0$) und es gilt:

$$\underline{s}_{\text{TDFRS}}^{\text{norm}}(t \rightarrow 0) = \underline{1} + q^2 \underline{\underline{\mathbf{M}}} \underline{\underline{\hat{\mathbf{D}}}} \underline{1} t \quad (4.4.48)$$

$$= \underline{1} + q^2 \begin{pmatrix} M_{11} \hat{D}_1 + M_{12} \hat{D}_2 \\ M_{21} \hat{D}_1 + M_{22} \hat{D}_2 \end{pmatrix} t \quad (4.4.49)$$

$$= \underline{1} - q^2 \underline{\underline{\mathbf{N}}}_T^{-1} \underline{\underline{\mathbf{N}}}_c \underline{D}'_T t \quad (4.4.50)$$

$$= \underline{1} + \underline{b} t \ . \quad (4.4.51)$$

Im Falle des OBD-Signals konnte aufgrund der Komplexität des zeitlichen Verhaltens, siehe Gleichung (4.4.17), eine einfache Darstellung der Kurzzeitentwicklung nicht gefunden werden.

Durch diese Grenzfälle gelangt man statt zu den sechs Parametern $\{\underline{\underline{\mathbf{M}}}, \hat{D}_1, \hat{D}_2\}$ zu einem neuen Satz von sechs unabhängigen Parametern, durch die eine Messungen definiert wird, bestehend aus den asymptotischen Plateaus, den Anfangssteigung und den Eigenwerten $\{a, b, \hat{D}_1, \hat{D}_2\}$. Die Transformation von $\{\underline{\underline{\mathbf{M}}}, \hat{D}_1, \hat{D}_2\} \rightarrow \{a, b, \hat{D}_1, \hat{D}_2\}$ ist durch obige Gleichungen (4.4.45), (4.4.47) und (4.4.49), (4.4.51) gegeben, während die Rücktransformation durch

$$M_{k1} = \frac{1}{\hat{D}_1 - \hat{D}_2} \left(\frac{b_k}{q^2} - a_k \hat{D}_2 \right) \quad (4.4.52)$$

$$M_{k2} = a_k - M_{k1} \quad (4.4.53)$$

erreicht wird. Durch das Verhältnis von Anfangssteigungen zu Plateauwerten kann ein mittlerer Diffusionseigenwert für die Wellenlänge λ_k definiert werden:

$$\frac{1}{q^2} \frac{b_k}{a_k} = \frac{M_{k1} \hat{D}_1 + M_{k2} \hat{D}_2}{M_{k1} + M_{k2}} \equiv \langle \hat{D} \rangle_k \ . \quad (4.4.54)$$

Diese mittleren Diffusionseigenwerte $\langle \hat{D} \rangle_k$ sind ausschließlich durch die Plateaus und Anfangssteigungen bestimmt, ähnlich wie der binäre Diffusionskoeffizient bestimmt wird durch Soret- und Thermodiffusionskoeffizient.

Im Falle des TDFRS-Signals können die Plateaus \underline{a} und Anfangssteigungen \underline{b} direkt und unabhängig aus dem Signal abgelesen werden. Es ist daher möglich, die Soret-Koeffizienten \underline{S}'_T und Thermodiffusionskoeffizienten \underline{D}'_T aus den Parametern \underline{a} und \underline{b} zu bestimmen, und dies ohne Kenntnis der Beschaffenheit der Diffusionsmatrix $\underline{\mathbf{D}}$ oder deren Eigenwerten \hat{D}_i .

Wie unterschiedlich sich die Signale einer OBD- oder TDFRS-Messung verhalten, kann sehr leicht gezeigt werden, wenn man für einen gegebenen Satz von Transportkoeffizienten $\{\underline{S}'_T, \underline{D}'_T, \underline{\mathbf{D}}\}$ die Soret-Koeffizienten und Thermodiffusionskoeffizienten festhält und die Diffusionsmatrix bzw. deren Eigenwerte variiert. Dies entspricht Signalen mit konstanten Plateaus \underline{a} und Anfangssteigungen \underline{b} , wie sie im Falle von TDFRS definiert sind. Variiert man die Einträge der Diffusionsmatrix, hat man tatsächlich nur zwei freie Parameter, da z.B. die Nichtdiagonalelemente durch

$$D_{ij} = \frac{D'_{T,i} - D_{ii}S'_{T,i}}{S'_{T,j}} \quad (4.4.55)$$

ausgedrückt werden können. Natürlich müssen die Eigenwerte der sich so ergebenden Matrizen stets reell und positiv sein, um den Diffusionsprozess physikalisch korrekt wiederzugeben. In Abbildung 4.9 wurde mit Hilfe von Literaturwerten aus [25] sowohl für den Fall eines TDFRS- als auch eines OBD-Experiments verschiedene mögliche Signale mit konstanten Plateaus und Anfangssteigungen berechnet und die Einträge der Diffusionsmatrix variiert. Die Zeitachsen wurden auf die Halbwertszeiten der langsameren Diffusionszeit der Literaturdaten normiert. In den Ausschnitten ist das Kurzzeitverhalten der jeweiligen Signale dargestellt. Jede Farbe stellt dabei eine Messkurve für eine bestimmte Diffusionsmatrix dar. Während sich im Falle des TDFRS-Signals im Grenzfall $\tilde{t}/\tilde{t}_{0.5} \rightarrow 0$ das zu erwartende lineare Verhalten für alle Kurven zeigt, ist im Falle des OBD-Signals ein solcher Verlauf nicht festzustellen. Die Kurven starten hier horizontal und folgen keinem speziellen Trend. Aus Gründen der Einfachheit wurde nur eine Wellenlänge aufgetragen.

Warum die Signale so unterschiedlich sind wird klar, wenn man bedenkt, dass sie unterschiedliche Randbedingungen unterliegen. Im Falle der TDFRS wird die Probe direkt im Volumen durch Absorption des Schreiblasers geheizt, und somit direkt am Ort, an dem der Leseleser gebeugt wird. Im Falle der OBD-Technik dagegen wird die Proben von den Rändern der Messzelle geheizt, während sich der zur Detektion verwendete Laserstrahl im Zentrum der Messzelle befindet. Direkt nach dem Einschalten des Temperaturgradienten entsteht ein Konzentrationsgradient an den Wänden und pflanzt sich in Richtung des Zentrums fort. Die Steigung des Konzentrationsgradient wird dann durch das Zusammenspiel von Diffusion und Thermodiffusion bestimmt, bevor die Mitte der Messzelle erreicht ist und der Detektionslaser abgelenkt werden kann.

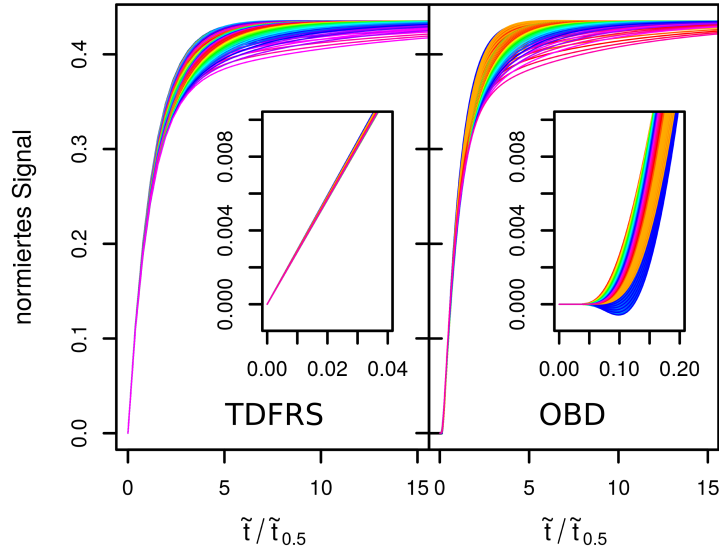


Abbildung 4.9: TDFRS- und OBD-Signale bei konstanten \underline{D}'_T und \underline{S}'_T (Literaturwerte aus [25]) normiert auf die Halbwertszeiten $\tilde{t}_{0.5}$ der langsameren Diffusionszeit der Literaturwerte. Die Ausschnitte zeigen das jeweilige Kurzzeitverhalten der unterschiedlichen Messmethoden. Eine ähnliche Abbildung wurde zuerst in [65] veröffentlicht.

Aus der Beschreibung des TDFRS-Signals kann noch eine weitere heuristische Größe bestimmt werden. Wie gerade gezeigt wurde, gibt es viele mögliche Kurven bei konstanten Plateaus und Anfangssteigungen, von denen aber viele nicht die experimentellen Messdaten gut wiedergeben werden. Ein einfaches Kriterium schränkt jedoch die kompatiblen Kurven ein, denn nicht nur die mittleren Diffusionseigenwerte nach Gleichung (4.4.54) müssen konstant sein, sondern auch die mittleren Relaxationszeiten, die im Falle eines TDFRS-Signals gegeben sind durch das Integral

$$\langle \tau \rangle_k \equiv \left\langle \frac{1}{\hat{D}_i q^2} \right\rangle \stackrel{!}{=} \text{const.} \quad (4.4.56)$$

$$= \frac{1}{M_{k1} + M_{k2}} \int_0^\infty [M_{k1}(1 - f_{\text{TDFRS},1}(t)) + M_{k2}(1 - f_{\text{TDFRS},2}(t))] dt \quad (4.4.57)$$

$$= \frac{1}{M_{k1} + M_{k2}} \left[\frac{M_{k1}}{\hat{D}_1 q^2} + \frac{M_{k2}}{\hat{D}_2 q^2} \right]. \quad (4.4.58)$$

Dabei bezeichnet der Index k wieder die Wellenlänge λ_k . Die beiden Relaxationszeiten sind ähnlich und man kann $\langle \tau \rangle \equiv (\langle \tau \rangle_1 + \langle \tau \rangle_2)/2 \approx \langle \tau \rangle_1 \approx \langle \tau \rangle_2$ annehmen. Dadurch ergibt sich ein neuer mittlerer Diffusionskoeffizient \bar{D} , der wie folgt defi-

nirt ist:

$$\bar{D} = \frac{1}{q^2 \langle \tau \rangle} = \left[\frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 \frac{1}{M_{k1} + M_{k2}} \left(\frac{M_{k1}}{\hat{D}_1} + \frac{M_{k2}}{\hat{D}_2} \right) \right]^{-1}. \quad (4.4.59)$$

Für eine weiter Analyse der Messsignale werden wieder die Soret-Koeffizienten \underline{S}'_T und Thermodiffusionskoeffizienten \underline{D}'_T festgehalten. Dies entspricht konstanten Plateaus und Anfangssteigungen. Variiert man nun die Eigenwerte, und damit das zeitliche Verhalten der Signale und vergleicht diese anschließend mit den Originalkurven, so kann man den Einfluss der Eigenwerte auf die Form und Unterscheidbarkeit der Kurven betrachten. Als Vergleichsgröße kann man die Fehlerquadratsumme zwischen den neu berechneten und den Originalkurven heranziehen. In Abbildung 4.10 ist der Logarithmus einer so berechneten Fehlerquadratsumme in Abhängigkeit der Eigenwerte aufgetragen. Zum einen erkennt man sofort die sich ergebende Symmetrie der Abbildung da die Reihenfolge der Eigenwerte und ihren zugehörigen Amplituden tauschen kann, und die sich hervorhebenden Diagonale, die die entarteten Fälle $\hat{D}_1 = \hat{D}_2$ repräsentiert. Zum anderen wird deutlich, dass sich ein ganzes „Tal“ an möglichen ununterscheidbaren Kombinationen von Eigenwerten ergibt, die zur Beschreibung einer möglichen Messungen verwendet werden können. Trägt man eine Schar von Kurven auf, die in diesem Tal liegen, so liegen diese dicht aufeinander, und in einem Experiment mit unvermeidbarem Rauschen sind diese nicht mehr voneinander zu trennen. Dieses Verhalten zeigt sich sowohl für OBD als auch für TDFRS. Zu jedem Eigenwertpaar innerhalb des „Tals“ gehören auch die entsprechenden Amplituden der Matrix $\underline{\mathbf{M}}$. Diese variieren daher zwangsläufig und sind somit damit ebenfalls nicht zuverlässig bestimmbar.

Im vorherigen Kapitel, wurde gezeigt, dass ein ternäres Experiment durch sechs Parameter $\{\underline{\mathbf{M}}, \hat{D}_1, \hat{D}_2\}$ charakterisiert wird. Nun wurde dargestellt, dass diese Parameter nur unzureichend bestimmt werden können, aufgrund der Ununterscheidbarkeit möglicher Lösungen. Es gibt allerdings fünf Parameter die zuverlässig bestimmt werden können und ein solches Experiment charakterisieren. Dabei handelt es sich um die asymptotischen Plateaus \underline{a} , die Anfangssteigungen \underline{b}/q^2 wie sie für TDFRS definiert sind und einen mittleren „quasi-binären“ Diffusionskoeffizienten \bar{D} . Aus ihnen können die Soret-Koeffizienten \underline{S}'_T und Thermodiffusionskoeffizienten \underline{D}'_T unter Verwendung der Kontrastfaktoren berechnet werden, siehe Gleichungen (4.4.47) und (4.4.46) bzw. (4.4.51) und (4.4.50).

Es bleibt nun zu klären, ob diese Parameter in einem OBD-Experiment mit ausreichender Genauigkeit und Zuverlässigkeit zu bestimmen sind. Auf diese Frage wird im nächsten Unterkapitel näher eingegangen.

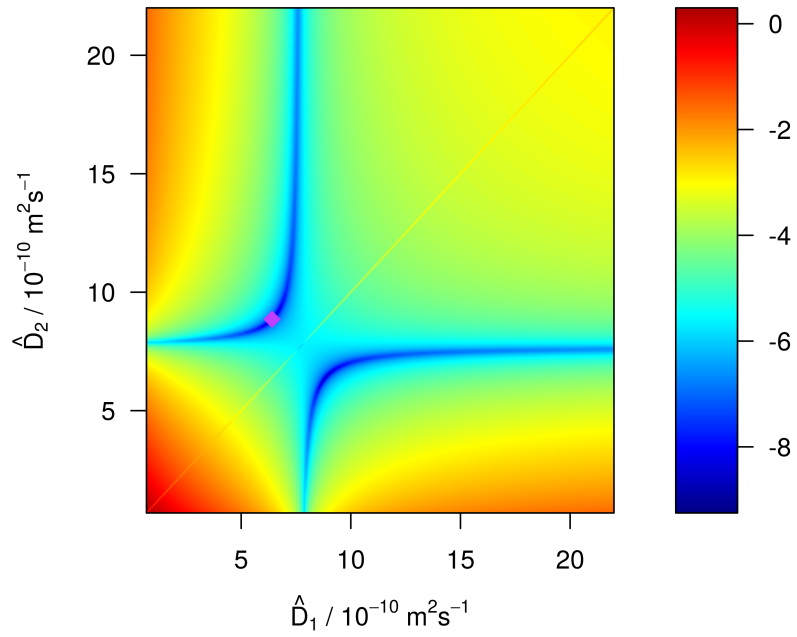


Abbildung 4.10: Logarithmus der Fehlerquadratsumme bei konstanten \underline{D}'_T und \underline{S}'_T in Abhängigkeit der Eigenwerte \hat{D}_1 und \hat{D}_2 berechnet für ein OBD-Experiment. Die verwendeten Originaldaten sind mit der violetten Raute markiert und entsprechen den Ergebnissen aus Messung #7 im folgenden Kapitel. Eine ähnliche Abbildung wurde für TDFRS in [65] veröffentlicht.

4.4.3 Auswertung

Nach der detaillierten Analyse eines ternären OBD-Experiments und dessen Durchführung, werden im nächsten Schritt die gemessenen Daten ausgewertet und es wird überprüft, ob die charakteristischen Parameter eines OBD-Messsignals zuverlässig bestimmt werden können. Dazu kann man Gleichung (4.4.23) bzw. (4.4.26) an die gemessenen Daten anfitzen. Es gilt dabei zu beachten, dass die Laserstrahlen eine endliche Breite besitzen. Daher muss, wie im binären Fall, auch hier wieder über das Strahlprofil gemittelt werden, wie es von Kolodner et al. [15] vorgeschlagen wurde. Es gilt also

$$\underline{\delta z} = \underline{\underline{A}} \left\langle \frac{\partial n}{\partial z} \right\rangle \quad (4.4.60)$$

mit

$$\left\langle \frac{\partial n_k}{\partial z} \right\rangle = \int_{-h/2}^{+h/2} I_k(z) \frac{\partial n_k}{\partial z} dz \left[\int_{-h/2}^{+h/2} I_k(z) dz \right]^{-1} \quad (4.4.61)$$

$$I_k(z) = \exp \left(-\frac{z^2}{2\sigma_k^2} \right), \quad (4.4.62)$$

wobei der Index k wieder die Wellenlänge bezeichnet. Die Geräteamplituden A_k sind definiert als

$$A_k = l \left(\frac{l}{2n_k} + \frac{l_w}{n_{w,k}} + \frac{l_a}{n_{a,k}} \right) \frac{1}{l_{pixel}}, \quad (4.4.63)$$

dabei sind die dominierenden Faktoren die geometrische Länge des Probenvolumens l , der Abstand der Messzelle zur Kamera l_a und die Pixelgröße l_{pixel} (in m/pixel). Den Brechungsindex von Luft kann man für beide Wellenlänge gleich eins setzen, $n_{a,k} \approx 1$, und man erhält

$$A_k = A = l \frac{l_a}{l_{pixel}}. \quad (4.4.64)$$

Dieser Wert gilt dann für beide Wellenlängen und kann entweder berechnet oder experimentell aus den binären Messungen bestimmen werden. Hier wurde der Wert auf $A = 1600 \text{ m} \times \text{pixel}$ gesetzt, basierend auf Erfahrung mit den binären Messungen.

Im folgenden wird exemplarisch die Auswertung der Messdaten für eine Messung der symmetrischen Mischung 0.33/0.33/0.33 (Massenanteil) von nC12-IBB-THN bei einer mittleren Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ dargestellt. Bevor mit der Auswertung der Messdaten begonnen werden kann, werden diese aufbereitet. Dabei wird wie bei den binären Experimenten eine Startzeit festgelegt, die Zeit in Sekunden umgerechnet und mittels Interpolation die Daten auf äquidistante Zeitschritte gebracht. Anschließend werden die letzten 2000 s im stationären Zustand näher betrachtet um eine mögliche Drift festzustellen. Die Messung kann dann noch um diese Drift korrigiert werden. Die hier beschriebene Drift ist in ihrer Amplitude

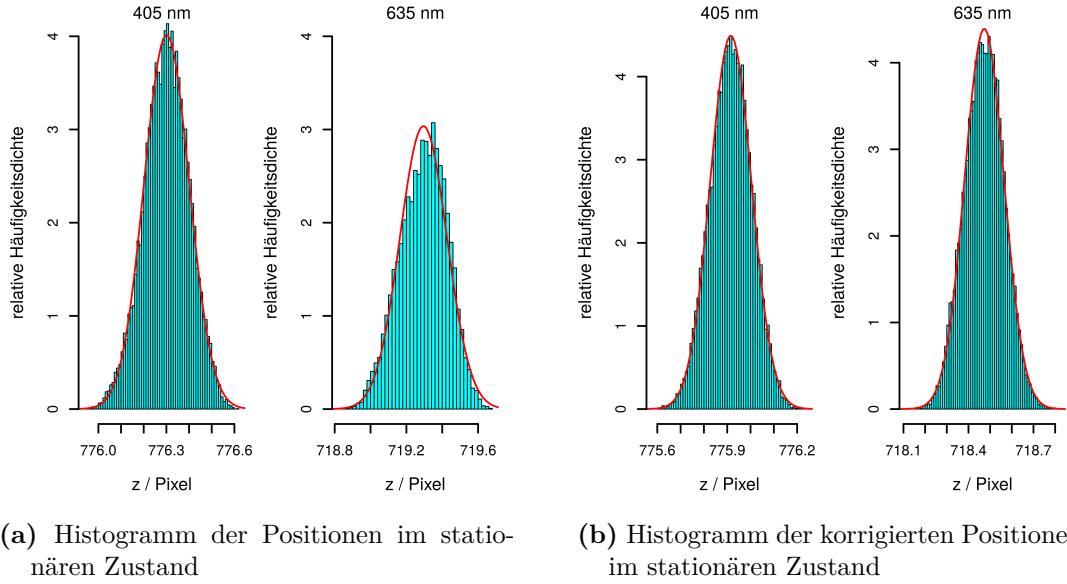


Abbildung 4.11: Bevor mit der Auswertung der Messdaten begonnen wurde, wurde die Position der Laserstrahlen im stationären Zustand auf eine Drift untersucht und korrigiert. Dazu wurden die letzten 2000 s im stationären Zustand einer Messung verwendet. Nach der Korrektur sind die Positionen nahezu normalverteilt.

und Richtung von der Tageszeit abhängig und wird daher der Umgebung und dem Aufbau zugerechnet, dabei handelt sich um weniger als ein Pixel pro Stunde. In der Abbildung 4.11 sind die Histogramme der Positionen beider Laserstrahlen innerhalb des Zeitraums der zur Korrektur verwendet wurde dargestellt, zusammen mit einer an die Daten angepassten zugehörigen Normalverteilung, sowohl vor als auch nach der Korrektur. In Abbildung 4.12 sind die original Daten und die korrigierten Messdaten in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

Nachdem die Daten vorbereitet wurden, kann mit dem Optimierungsprozess der sechs gesuchten Parameter $\{\underline{\mathbf{M}}, \hat{D}_1, \hat{D}_2\}$ begonnen werden. Das hier vorgestellte Auswerteverfahren orientiert sich am nicht normierten OBD-Signal, siehe Gleichung (4.4.23). Die Grundlage des Verfahrens ist ein Algorithmus zur multivariablen Ausgleichsrechnung nach Späth [74]. Dabei wird die Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme verwendet um die berechnete Lösung mit den original Messdaten zu vergleichen. Bei ersten Testläufen zeigte sich, dass die Konvergenz sehr von den Startwerten der Fitparameter abhängig ist. Die kritischen Parameter waren dabei die Eigenwerte \hat{D}_i der Diffusionsmatrix $\underline{\mathbf{D}}$. Daher wurde auf einem 10×10 Gitter die Startwerte der Eigenwerte \hat{D}_1 und \hat{D}_2 variiert. Da bei einer in dieser Arbeit typischen OBD-Messung die Probe zunächst auf der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ gehalten und erst bei $t_{\delta T} = 1000\text{ s}$ der Temperaturgradient aufgebaut wurde, wurde der Startzeitpunkt für den Optimierungsprozess auf $t_0 = 1008\text{ s}$ gesetzt und nur

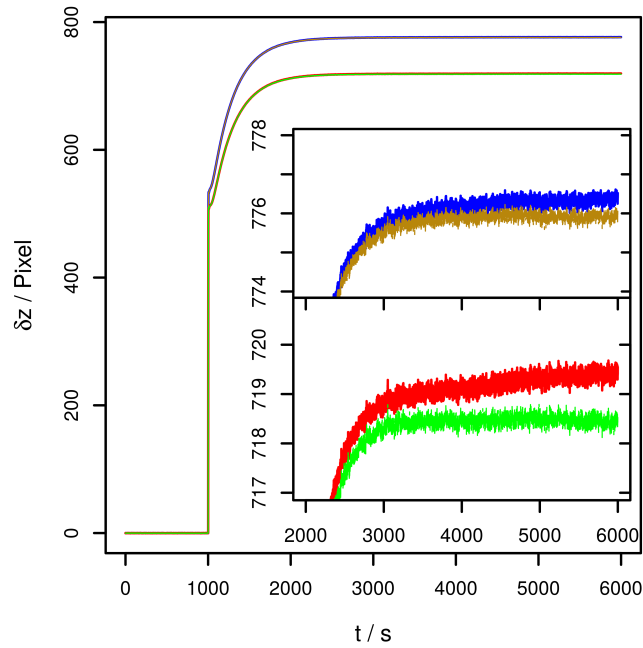
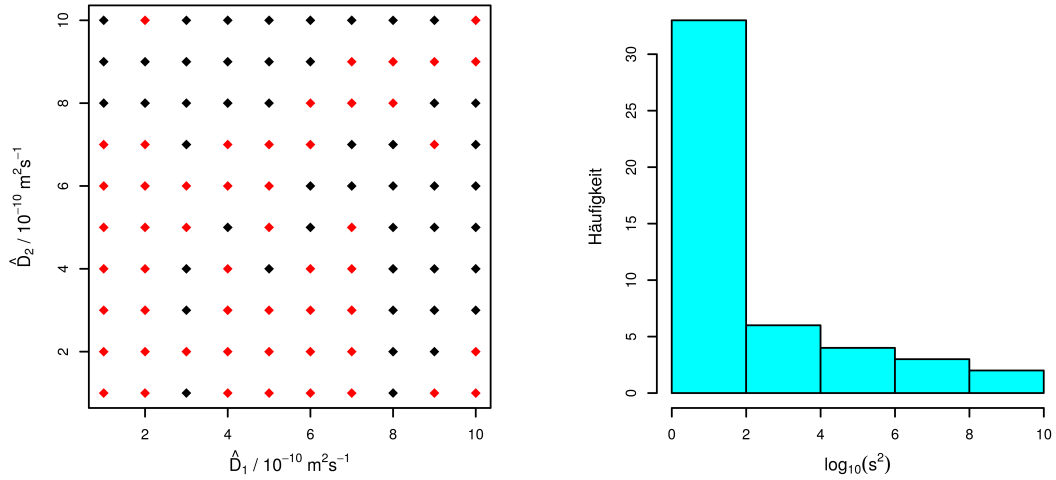


Abbildung 4.12: Drift korrigiertes (grün und gelb) und originales Messsignal (rot und blau) in Abhängigkeit der Zeit. Die beobachtete Drift ist in Amplitude und Richtung abhängig von der Tageszeit und wird daher der Umgebung und dem Aufbau zugeordnet.



(a) Karte der Startwerte für die Eigenwerte

(b) Histogramm des Logarithmus der Fehlerquadratsumme s^2

Abbildung 4.13: Links: Karte der Startwerte für die Eigenwerte \hat{D}_1 und \hat{D}_2 . Bei den rot markierten Punkten konnte die Fitroutine keine Lösung finden. Rechts: Histogramm des Logarithmus der Fehlerquadratsumme s^2 . Die gefundenen Lösungen können dann nach sinnvollen Kriterien gefiltert und sich so auf die besten konzentriert werden.

das Konzentrationssignal betrachtet. Aus vorangegangenen Experimenten zeigte sich, dass bereits nach 8 s der Temperaturgradient stabil aufgebaut war und sich die Temperaturen nur noch um wenige mK von den Zieltemperaturen unterschieden. Daher stellt die Wahl des Startzeitpunkts einen guten Kompromiss dar um nicht zu viele Artefakte aus dem thermischen Signal für die Auswertung mitzunehmen, aber auch gleichzeitig nicht Gefahr zu laufen, bereits wesentliche Teile des Konzentrationssignals wegzuschneiden. Der Fitalgorithmus versuchte nun für die verschiedenen Startwertepaare der Eigenwerte, die Parameter $\{\underline{\mathbf{M}}, \hat{D}_1, \hat{D}_2\}$ zu optimieren. Neben diesen sechs Parametern, die ein ternäres OBD-Signal charakterisieren, wurden zusätzliche Optimierungsparameter hinzugefügt. Dabei handelt es sich um zwei Parameter $\sqrt{2}\sigma_k$, siehe Gleichung (4.4.62), die die endliche Strahlbreite der beiden Laserstrahlen berücksichtigen und zwei Parameter $\underline{\delta z}_T$, siehe Gleichung (4.4.25), die den thermischen Beitrag des Signals beschreiben. Die erhaltenen Werte der Amplitudenmatrix $\underline{\mathbf{M}}$ können dann auf das thermische Signal normiert werden.

In der Abbildung 4.13a ist eine Karte der als Startwerte verwendeten Eigenwertpaare dargestellt. Dabei bezeichnen die roten Rauten die Startwerte, bei denen der Optimierungsalgorithmus während der Berechnung abbrach. Die schwarzen Rauten symbolisieren die Berechnungen, die zu einem erfolgreichen Optimieren der Parameter führten. Ein Histogramm des Logarithmus der Fehlerquadratsumme s^2 ist

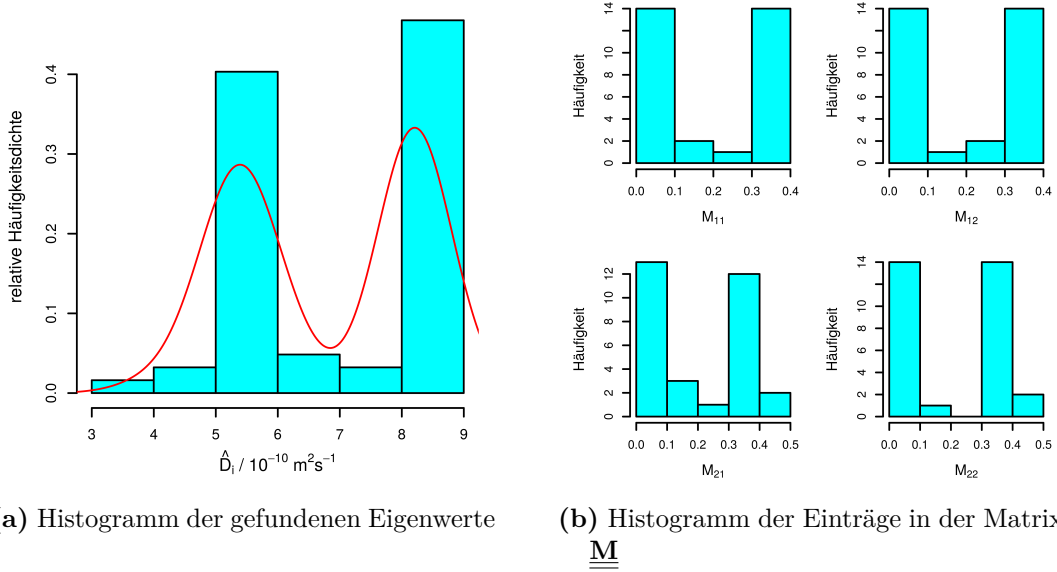


Abbildung 4.14: Links: Histogramm aller gefundenen Eigenwerte und deren Verteilungsfunktion (rote Linie), bestimmt mit einem Kerndichteschätzer. Rechts: Histogramm der gefundenen Lösungen der Einträge M_{kl} der Matrix $\underline{\underline{\mathbf{M}}}$. $T = 25^\circ \text{C}$.

in Abbildung 4.13b zu sehen. Man kann sich nun auf die besten Ergebnisse mit den kleinsten Fehlerquadratsummen konzentrieren und diverse nicht sinnvolle Lösungen eliminieren, wie z.B. Lösungen mit negativen Eigenwerten etc. Da sich die Reihenfolge der gefundenen Eigenwerte und den zugehörigen Spalten in der Amplitudenmatrix $\underline{\underline{\mathbf{M}}}$ ändern kann, ist es sinnvoller alle gefundenen Eigenwerte in ein Histogramm aufzutragen und anschließend nach den Maxima zu suchen. Mittels eines Kerndichteschätzers, mit Gauß-Kern, wurde eine Verteilungsfunktion an das Histogramm der Eigenwerte angepasst und anschließend deren Maxima bestimmt, siehe Abbildung 4.14a. In Abbildung 4.14b sind die gefundenen Einträge der Amplitudenmatrix $\underline{\underline{\mathbf{M}}}$ in Histogrammen dargestellt.

Betrachtet man nun auch die im vorherigen Abschnitt definierten Größen \underline{a} , \underline{b}/q^2 und \bar{D} , die Kombinationen aus den gewonnen sechs Parametern sind, so sieht man tatsächlich, dass diese Größen mit einer hohen Genauigkeit und Verlässlichkeit bestimmt werden können. In der Abbildung 4.15 sind die Histogramme der gefundenen Lösungen für die jeweilige Größe dargestellt. Bemerkenswert ist, dass auch im OBD-Signal die Anfangssteigungen \underline{b}/q^2 , wie sie für ein TDFRS Experiment definiert worden sind, als definierte Größe enthalten sind, obwohl man sie im eigentlichen Signal nicht so einfach identifizieren kann.

Es stellt sich nun noch die Frage, wie gut die Reproduzierbarkeit der Messungen ist. Dazu wurden mehrere Messungen für die symmetrische Mischung (Massenanteil) des Systems nC12-IBB-THN durchgeführt und unabhängig von einander

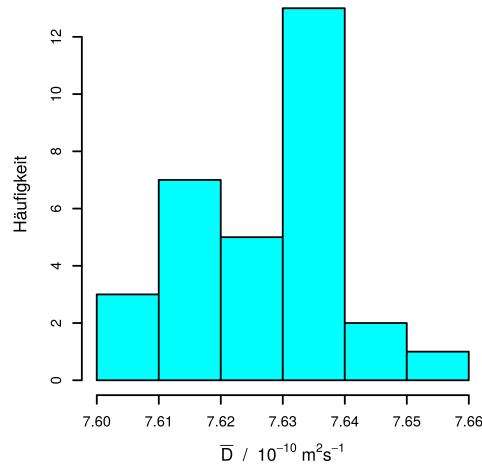
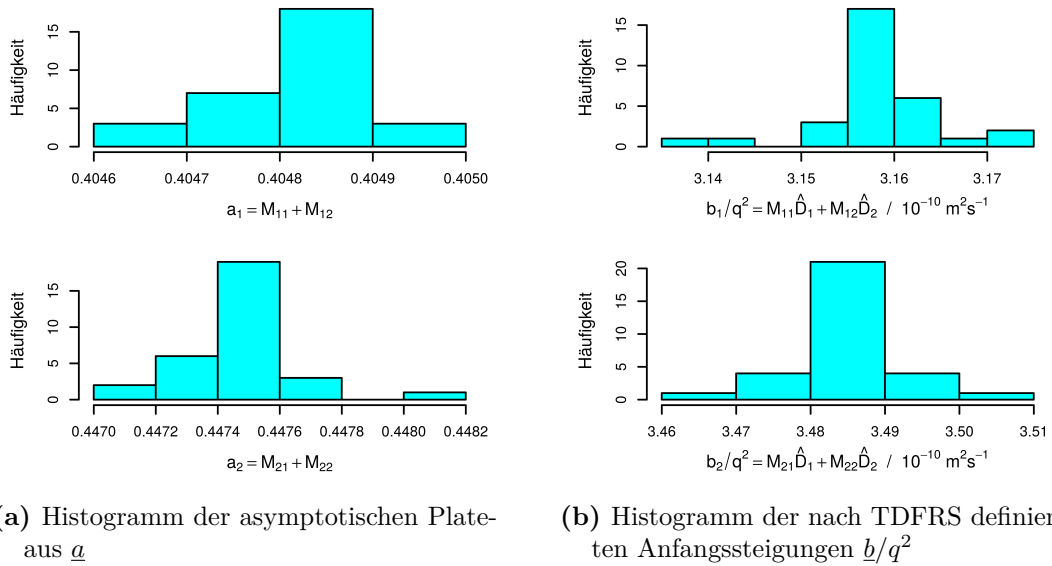


Abbildung 4.15: Histogramme der gefundenen Lösungen für die asymptotischen Plateaus \underline{a} (a), die nach TDFRS definierten Anfangssteigungen \underline{b}/q^2 (b) sowie der mittleren „quasi-binären“ Diffusionskoeffizienten \bar{D} (c). Diese fünf Parameter stellen die Größen einer Messung dar, die mit ausreichender Genauigkeit und Verlässlichkeit bestimmt werden können. $T = 25^\circ\text{C}$.

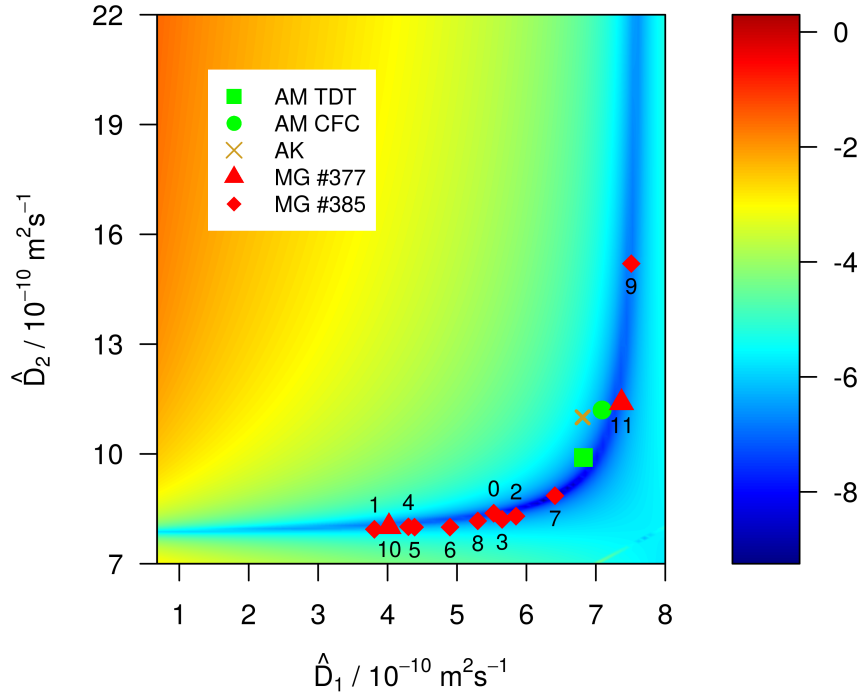


Abbildung 4.16: Logarithmus der Fehlerquadratsumme für das normierte Konzentrationssignal des simulierten OBD-Signals in Abhängigkeit der Eigenwerte \hat{D}_1 und \hat{D}_2 bei konstanten \underline{D}'_T und \underline{S}'_T , basierend auf das Experiment #7. Zusätzlich wurden die Ergebnisse eigener Messungen MG, #377 und MG #385, sowie Literaturdaten aus [27] von Mialdun et al., AM TDT und AM CFC, und von Königer et al. aus [25] (AK) eingetragen. $T = 25^\circ\text{C}$. Diese Abbildung wurde zuerst in [65] veröffentlicht.

ausgewertet. Die folgenden Ergebnisse dieser Untersuchung sind in [65] veröffentlicht. Zunächst kann man die von den einzelnen Messungen erhaltenen Eigenwerte betrachten. Dazu lohnt es sich, diese in die Abbildung 4.10 einzutragen, für die als Grundlage die Ergebnisse der Messung #7 dienten. Man kann sofort erkennen, dass die jeweiligen erhalten Eigenwertpaare genau innerhalb des „Tales“ liegen und somit in der Tat nicht einzeln aufgetrennt, bzw. bestimmt werden können. Zusätzlich wurden in das Diagramm neben den hier durchgeführten zwölf (0 bis 11) Messungen mit zwei unterschiedlichen Proben (MG #377 und MG #385), die Eigenwerte von Mialdun et al. [27], gemessen mittels „Taylor Dispersion“-Technik (TDT) und „Counter Flow Cell“-Technik (CFC), sowie die von Königer et al. [25] bestimmten Eigenwerte eingetragen. Alle folgen den vorhergesagten Verlauf des „Tales der Minima“. Betrachtet man nun die Eigenwerte einzeln, so streuen diese wie zu erwarten sehr stark. Der mittlere Diffusionskoeffizienten \bar{D} jedoch bleibt konstant, siehe dazu Abbildung 4.17. Ähnlich verhält es sich mit den Amplituden M_{k1} und M_{k2} . Auch hier können die einzelnen Beiträge nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Die Werte der asymptotischen Plateaus $a_k = M_{k1} + M_{k2}$ können jedoch sehr genau gemessen werden. Abbildung 4.17 verdeutlicht dieses Ergebnis. Weiterhin befinden sich die Werte der Anfangssteigungen b_k/q^2 ebenfalls in dieser Graphik. Aus Übersichtsgründen wurden nur die Ergebnisse für eine Wellenlänge dargestellt, für die zweite Wellenlänge ergibt sich gleiches Verhalten. In Tabelle 4.5 sind die Werte für die Plateaus und Anfangssteigungen für beide Wellenlänge aufgelistet. Berechnet man nun noch die Diffusionsmatrix $\underline{\underline{D}}$ die sich aus den einzelnen Messungen ergeben, so zeigt sich, dass die einzelnen Einträge D_{ij} nicht eindeutig bestimmt werden können. Sie schwanken auf sehr großen Skalen, und auch das Vorzeichen ist nicht zuverlässig. Dieses Verhalten war nach der vorangegangenen Analyse des Signals zu erwarten, da nur fünf statt den nötigen sechs Parametern zuverlässig bestimmt werden können. In Abbildung 4.18 sind die sich ergebenden Diffusionsmatrizen $\underline{\underline{D}}$ in der Basis nC12-THN aufgetragen. Ebenfalls wurden die Werte der von Königer et al. [25] gefunden Diffusionsmatrix eingezeichnet. Für die anderen Basen ergeben sich ähnliche Abbildungen.

Die Thermodiffusionskoeffizienten \underline{D}'_T und Soret-Koeffizienten \underline{S}'_T ergeben sich gemäß den Gleichungen (4.4.50) und (4.4.51) bzw. (4.4.46) und (4.4.47), mit den in Tabelle 4.4 aufgeführten Kontrastfaktoren. In Abbildungen 4.19 sind die aus dem Experiment erhaltenen Werte aufgetragen. Dabei wurde die Konzentrationsbasis nC12-THN gewählt, da sie die kleinste Konditionszahl der Kontrastfaktormatrix $\underline{\underline{N}}_c$ besitzt. Die Werte für IBB ergeben sich dann aus der Forderung $\sum_{i=1}^3 S'_{T,i} = 0$ bzw. $\sum_{i=1}^3 D'_{T,i} = 0$. Ausgehend von diesen Ergebnissen können die Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten mit ausreichender Verlässlichkeit und Genauigkeit bestimmt werden können. Lediglich die Werte für IBB weisen eine größere Streuung auf, die allerdings auch um eine Größenordnung kleiner sind als die von nC12 und THN. In Tabelle 4.6 sind die aus den einzelnen Experimenten bestimmten Thermodiffusions-

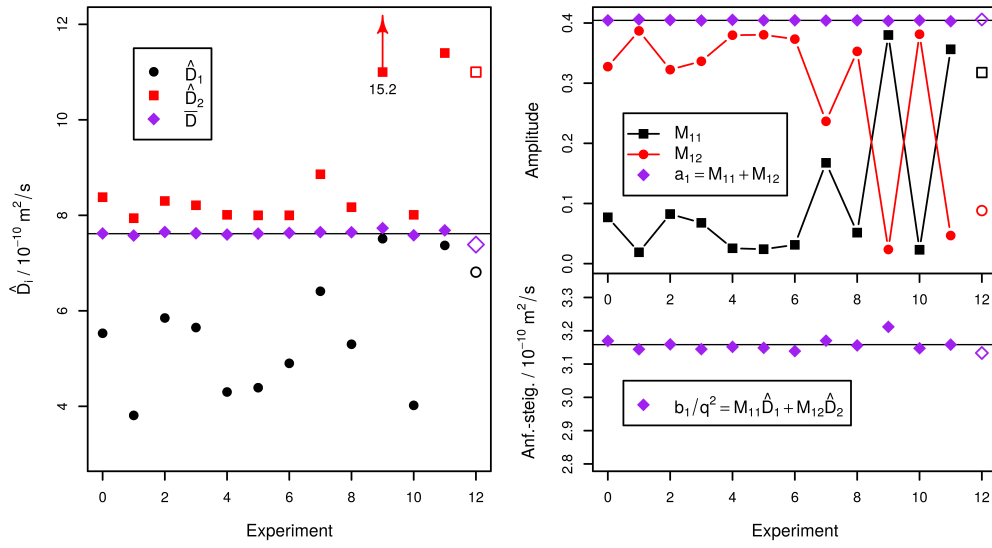


Abbildung 4.17: Links: Eigenwerte \hat{D}_i und mittlerer Diffusionskoeffizienten \bar{D} bestimmt aus den OBD Experimenten 0 bis 11. Rechts: Zugehörige Amplituden M_{11} und M_{12} , asymptotisches Plateau a_1 und Anfangssteigungen b_1/q^2 , wie sie für TDFRS definiert ist. Die Werte von Königer et al. [25] (AK) sind als offene Symbole ebenfalls eingezeichnet. $T = 25^\circ\text{C}$. Eine ähnliche Abbildung wurde zuerst in [65] veröffentlicht.

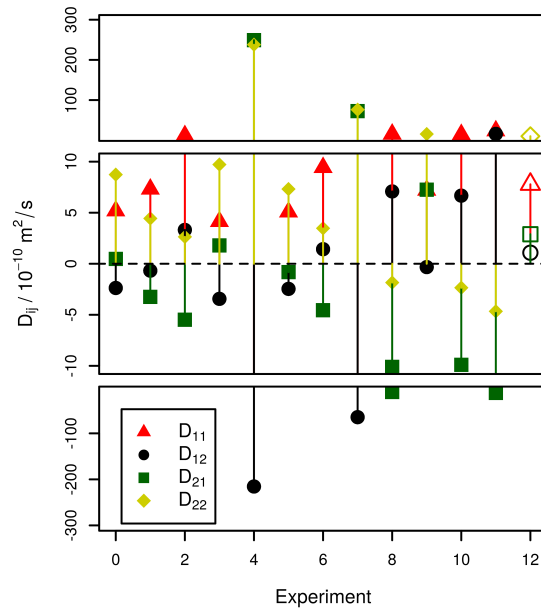


Abbildung 4.18: Einträge der Diffusionsmatrix D_{ij} aus den OBD-Experimenten 0 bis 11 und den entsprechenden Werten von Königer et al. [25] (AK), offene Symbole, umgerechnet auf die Konzentrationsbasis nC12-THN. Die unabhängig Konzentrationen sind nC12 (c_1) und THN (c_2). $T = 25^\circ\text{C}$. Eine ähnliche Abbildung wurde zuerst in [65] veröffentlicht.

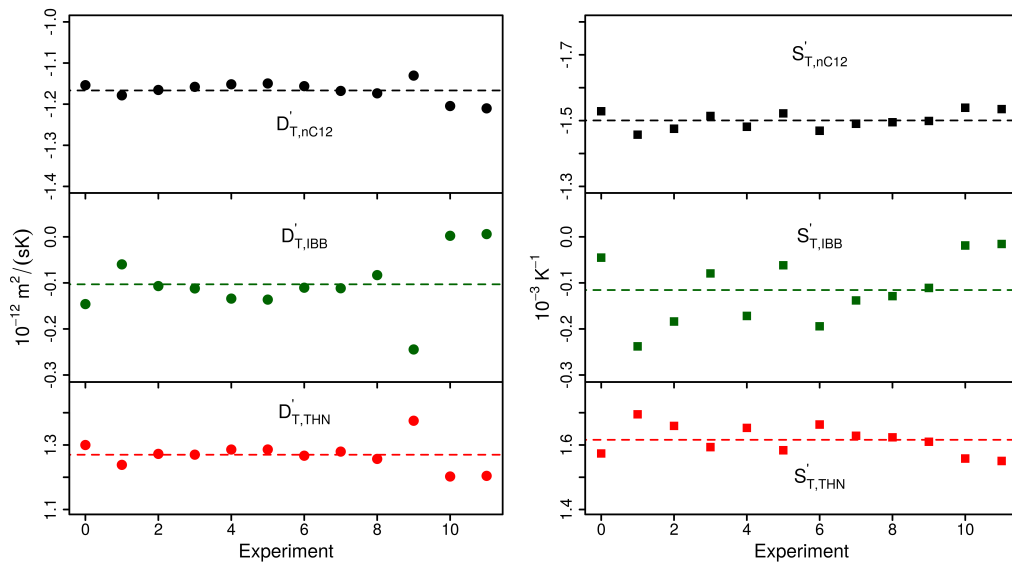


Abbildung 4.19: Thermodiffusions- (links) und Soret-Koeffizienten (rechts) der Experimente 0 bis 11. Die unabhängig Konzentrationen sind nC12 (c_1) und THN (c_2). $T = 25^\circ\text{C}$. Eine ähnliche Abbildung wurde zuerst in [65] veröffentlicht.

Tabelle 4.4: Kontrastfaktoren der symmetrische Mischung (Massenanteil) des Systems nC12-IBB-THN, wie sie in Kapitel 3.4 bestimmt wurden. In der letzten Zeile ist die Konditionszahl der Kontrastfaktormatrix angegeben. $T = 25\text{ °C}$. Diese Werte wurden zuerst in [65] veröffentlicht.

	nC12-IBB	nC12-THN	IBB-THN	Einheit	
$(\partial n_{405}/\partial c_1)_{p,T,c_2}$	-0.1383	-0.0865	0.0866		
$(\partial n_{405}/\partial c_2)_{p,T,c_1}$	-0.0518	0.0518	0.1383		
$(\partial n_{405}/\partial T)_{p,c_1,c_2}$	-4.78	-4.78	-4.79	10^{-4}	1/K
$(\partial n_{633}/\partial c_1)_{p,T,c_2}$	-0.1195	-0.0718	0.0719		
$(\partial n_{633}/\partial c_2)_{p,T,c_1}$	-0.0477	0.0477	0.1196		
$(\partial n_{633}/\partial T)_{p,c_1,c_2}$	-4.57	-4.57	-4.57	10^{-4}	1/K
$\text{cond}(\underline{\mathbf{N}}_{\underline{\mathbf{c}}})$	92	43	114		

koeffizienten und Soret Koeffizienten, sowie die Eigenwerte der Diffusionsmatrix und den sich ergebenden mittlere Diffusionskoeffizienten aufgelistet. Zusätzlich wurden noch Literaturdaten hinzugefügt: die Eigenwerte gemessen von Mialdun et al. [27] mittels „Taylor Dispersion“-Technik (AM TDT) und „Counter Flow Cell“-Technik (AM CFC), die Thermodiffusionskoeffizienten von Blanco et al. [24] unter Verwendung einer Thermogravitationssäule (PB TG), den Ergebnissen von Königer et al. [25] (AK OBD) und die Ergebnisse einer Analyse bereits vorhandener Daten der Thermodiffusionskoeffizienten von Mialdun et al. [75] (AM).

Tabelle 4.5: Asymptotische Plateaus \underline{a} und Anfangssteigungen \underline{b}/q^2 für die symmetrische Mischung (Massenanteil) des Systems nC12-IBB-THN. Der Index 1 steht für 635 nm, der Index 2 für 405 nm. $T = 25\text{ °C}$. Diese Werte wurden zuerst in [65] veröffentlicht.

N	a_1	a_2	in $10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$	
			b_1/q^2	b_2/q^2
0	0.4044	0.4472	3.17	3.50
1	0.4058	0.4474	3.14	3.47
2	0.4050	0.4468	3.16	3.49
3	0.4042	0.4466	3.14	3.47
4	0.4053	0.4472	3.15	3.48
5	0.4044	0.4470	3.15	3.47
6	0.4044	0.4461	3.14	3.47
7	0.4042	0.4462	3.17	3.50
8	0.4044	0.4465	3.16	3.49
9	0.4036	0.4457	3.21	3.54
10	0.4044	0.4474	3.15	3.48
11	0.4030	0.4458	3.16	3.50
Mittelw.	0.4044(7)	0.4467(6)	3.16(2)	3.49(2)

Tabelle 4.6: Ergebnisse der Eigenwerte \hat{D}_i , mittlere Diffusionskoeffizienten \bar{D} , Thermodiffusionskoeffizienten $D'_{T,i}$ und Soret-Koeffizienten $S'_{T,i}$ der symmetrischen Mischung (Massenanteil) des Systems nC12-IBB-THN. Als unabhängige Konzentrationen wurden nC12 (c_1) und THN (c_2) verwendet. Literaturdaten: AM TDT [27], AM CFC [27], AM [75], PB TG [24], AK OBD [25]. Die in der Spalte \bar{D} eingetragenen Daten für AM TDT und AM CFC entsprechen effektiven binären Diffusionskoeffizienten wie sie aus jeweils vier verschiedenen Experiment in [27] bestimmt worden sind. $T = 25^\circ\text{C}$. Diese Werte wurden zuerst in [65] veröffentlicht.

N	in $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$			in $10^{-12} \text{ m}^2/(\text{s K})$			in $10^{-3}/\text{K}$		
	\hat{D}_1	\hat{D}_2	\bar{D}	$D'_{T,\text{nC12}}$	$D'_{T,\text{IBB}}$	$D'_{T,\text{THN}}$	$S'_{T,\text{nC12}}$	$S'_{T,\text{IBB}}$	$S'_{T,\text{THN}}$
0	5.53	8.38	7.62	-1.15	-0.15	1.30	-1.53	-0.05	1.57
1	3.81	7.94	7.58	-1.18	-0.06	1.24	-1.46	-0.24	1.69
2	5.85	8.30	7.65	-1.17	-0.11	1.27	-1.48	-0.18	1.66
3	5.65	8.21	7.63	-1.16	-0.11	1.27	-1.51	-0.08	1.59
4	4.30	8.01	7.60	-1.15	-0.13	1.29	-1.48	-0.17	1.65
5	4.39	8.00	7.62	-1.15	-0.14	1.29	-1.52	-0.06	1.58
6	4.90	8.00	7.63	-1.16	-0.11	1.27	-1.47	-0.19	1.66
7	6.41	8.86	7.65	-1.17	-0.11	1.28	-1.49	-0.14	1.63
8	5.30	8.17	7.64	-1.17	-0.08	1.26	-1.50	-0.13	1.62
9	7.51	15.20	7.73	-1.13	-0.24	1.38	-1.50	-0.11	1.61
10	4.02	8.01	7.58	-1.20	0.00	1.20	-1.54	-0.02	1.56
11	7.37	11.40	7.69	-1.21	0.01	1.20	-1.53	-0.02	1.55
Mittelw.			7.63(4)	-1.17(2)	-0.10(7)	1.27(5)	-1.50(3)	-0.12(7)	1.62(5)
AM TDT	6.82	9.90	7.3(4)	—	—	—	—	—	—
AM CFC	7.09	11.17	8.0(10)	—	—	—	—	—	—
AM	—	—	—	-0.85	-0.75	1.59	—	—	—
PB TG	—	—	—	-1.23	0.13	1.10	—	—	—
AK OBD	6.81	11.0	7.44	-0.81	-0.93	1.74	-1.15	-0.96	2.11

4.4.4 Ternäre Transportkoeffizienten

Im vorherigen Kapitel wurde untersucht welche charakteristischen Parameter aus einer ternären Zweifarben-OBDMessungen mit ausreichender Genauigkeit und Verlässlichkeit bestimmt werden können. Dies sind die asymptotischen Plateaus \underline{a} und damit die Soret-Koeffizienten \underline{S}'_T , die nach TDFRS definierten Anfangssteigungen \underline{b}/q^2 und die damit verknüpften Thermodiffusionskoeffizienten \underline{D}'_T , sowie ein mittlerer „quasi-binärer“ Diffusionskoeffizient \bar{D} .

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messungen über den gesamten Konzentrationsbereich des Systems nC12-IBB-THN, inklusive der binären Ränder aufgeführt. Dabei wird zunächst auf die Mischung 0.1/0.1/0.8 (Massenanteil) genauer eingegangen. Diese Zusammensetzung wurde als ternäres Benchmarksystem gewählt, um die Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen Messmethoden zu vergleichen und zu verifizieren, in Analogie zu den binären Benchmarkmischungen. Dieses Vorhaben wurde von M. Mounir Bou-Ali koordiniert [32]. Neben den am Boden durchgeführten Experimenten unter Einfluss der Gravitation wurden auch Messungen an Bord der Internationalen Raumstation „ISS“ unter Mikrogravitationsbedingungen durchgeführt. Da die Separation der Komponenten aufgrund des Soret-Effekts einen Dichtegradienten hervorruft, kann es zu konvektiven Instabilitäten kommen falls sich eine schwerere Komponente über einer mit geringere Dichte schichtet. In einer Umgebung in der die Gravitation nahezu verschwindet, wie es auf der ISS der Fall ist, spielt eine ungünstige Dichteverteilung in der Messzelle keine Rolle mehr. Die Messungen an Bord der ISS entstanden im Rahmen des Projekts DCMIX zur Messung der Diffusionskoeffizienten in ternären Mischungen. Dazu wurde das auf der Raumstation befindliche „Selectable Optical Diagnostic Instrument“ (SODI) verwendet, was im Wesentlichen ein Mach-Zehnder Interferometer darstellt, ausgestattet mit zwei Wellenlängen, 670 nm und 925 nm [28, 29, 32, 76]. Die Messungen können dann nach dem Prinzip der ODI-Technik ausgewertet werden. Die Mischung 0.1/0.1/0.8 (Massenanteil) wurde ausgewählt, da sie für alle beteiligten Messmethoden ein gut konditioniertes System darstellt.

Unter den Arbeitsgruppen, die die bodenbasierten Messungen durchführten gehören

- die Arbeitsgruppe von V. Shevtsova (VS), Université Libre de Bruxelles, in der die „Optical Digital Interferometry“-Technik (ODI) zur Bestimmung der Soret-Koeffizienten verwendet wird und die „Taylor Dispersion“-Technik (TDT) zur Bestimmung der molekularen Diffusionskoeffizienten [77],
- die Arbeitsgruppe von S. Van Vaerenbergh (SVV), Université Libre de Bruxelles, die die „Open Ended Capillary“-Methode (OEC) verwenden um die Diffusionskoeffizienten zu messen [78],
- die Arbeitsgruppe von M. Mounir Bou-Ali (MBA), Mondragon Goi Eskola

Tabelle 4.7: Thermodiffusionskoeffizienten der bodenbasierten Messungen der Mischung 0.1/0.1/0.8 (Massenanteil) von nC12-IBB-THN. In der letzten Zeile stehen die gewichteten Mittelwerte mit den gewichteten Standardabweichungen. Diese Daten wurden bereits in [32] veröffentlicht. $T = 25^\circ\text{C}$.

Technik	in $10^{-12} \text{ m}^2/(\text{s K})$	
	$D'_{T,\text{nC12}}$	$D'_{T,\text{THN}}$
ODI+TDT (VS)	$-0.48(6)$	$0.69(13)$
OBD (diese Arbeit)	$-0.50(16)$	$0.72(26)$
TG (MBA)	$-0.49(6)$	$0.67(5)$
Mittelw.	$-0.48(4)$	$0.67(5)$

Politeknika, nutzt Thermogravitationssäulen (TG) um die Thermodiffusionskoeffizienten zu bestimmen, sowie „Sliding Symmetric Tubes“ (SST) um die Diffusionskoeffizient zu erhalten [79],

- und die Arbeitsgruppe von W. Köhler (WK), Universität Bayreuth (diese Arbeit), in der mit Hilfe der oben beschriebenen Zweifarben-„Optical Beam Deflection“-Technik (OBD) die Soret-Koeffizienten und Thermodiffusionskoeffizienten bestimmt werden [56].

Die aus den Mikrogravitationsexperimenten gewonnen Daten wurden anschließend von vier verschiedenen Arbeitsgruppen unabhängig voneinander ausgewertet. Diese waren

- die Arbeitsgruppe von V. Shevtsova (VS), Université Libre de Bruxelles [77],
- die Arbeitsgruppe von S. Van Vaerenbergh (SVV), Université Libre de Bruxelles [78],
- die Arbeitsgruppe von T. Lyubimova, Russian Acadamey of Sciences (RAS) [80],
- und die Arbeitsgruppe von Z. Saghir (ZS), Ryerson University [81].

In Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse der Thermodiffusionskoeffizienten der bodenbasierten Messungen aufgelistet, wie sie in [32] veröffentlicht wurden. Innerhalb ihrer Fehler stimmen die Ergebnisse hervorragend überein. In der letzten Zeile stehen die gewichteten Mittelwerte mit den gewichteten Standardabweichungen.

Neben den Thermodiffusionskoeffizienten konnten auch die Soret-Koeffizienten bestimmt und verglichen werden. Hier lagen auch die Ergebnisse der unter Mikrogravitation durchgeführten Experimente vor. In Tabelle 4.8 sind alle Ergebnisse für

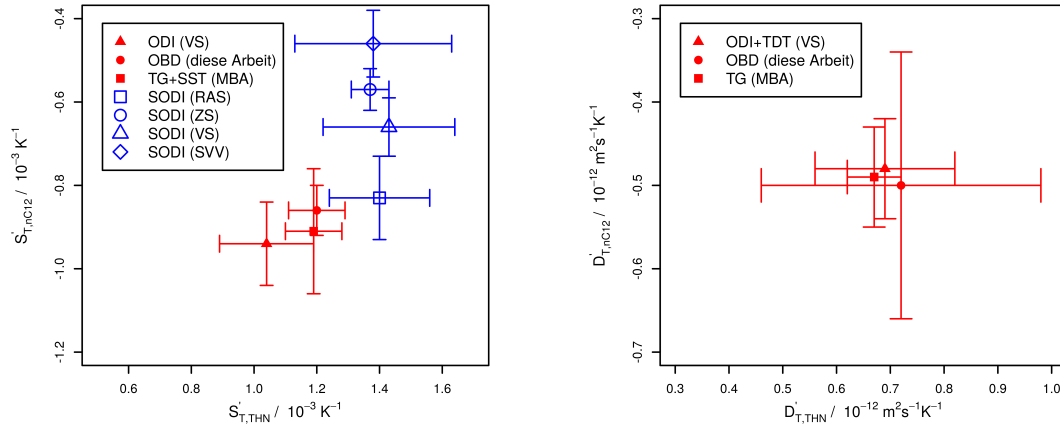


Abbildung 4.20: Soret-Koeffizienten (links) und Thermodiffusionskoeffizienten (rechts) des Benchmarksystems 0.1/0.1/0.8 (Massenanteil) von nC12-IBB-THN. Die roten Datenpunkte stellen die bodenbasierten Messungen dar, während die blauen Daten die Messung in Mikrogravitation repräsentieren. Als unabhängige Konzentrationen wurden nC12 und THN gewählt. $T = 25^\circ C$.

Tabelle 4.8: Soret-Koeffizienten aus den am Boden und unter Mikrogravitation durchgeführten Experimenten an der Mischung 0.1/0.1/0.8 (Massenanteil) von nC12-IBB-THN. Diese Daten wurden bereits in [32] veröffentlicht. $T = 25^\circ C$.

		in $10^{-3}/K$	
Technik		$S'_{T,nC12}$	$S'_{T,THN}$
Bodenbasierte Messungen	ODI (VS)	-0.94(10)	1.04(15)
	OBD (diese Arbeit)	-0.86(6)	1.20(9)
	TG+SST (MBA)	-0.91(15)	1.19(9)
	Mittelw.	-0.88(5)	1.17(6)
Messungen in Mikrogravitation	RAS	-0.83(10)	1.40(16)
	ZS	-0.57(5)	1.37(6)
	VS	-0.66(7)	1.43(21)
	SVV	-0.46(8)	1.38(25)
	Mittelw.	-0.60(3)	1.38(5)

die Soret-Koeffizienten unter den verschiedenen Gravitationsbedingungen aufgelistet. Diese Daten wurden ebenfalls in [32] veröffentlicht.

Die Werte der Soret-Koeffizienten die von den Arbeitsgruppen am Boden bestimmt wurden, stimmen untereinander und innerhalb ihrer Fehler sehr gut überein. Betrachtet man die Ergebnisse der Experimente unter Mikrogravitation stimmen auch diese innerhalb ihrer Fehler mit genügender Genauigkeit untereinander überein. Vergleicht man die erhaltenen Soret-Koeffizienten unter den verschiedenen Gravitationsbedingungen, so stellt man eine systematische Abweichung zwischen den Ergebnissen fest. Dies wird unter anderem dadurch erklärt [32], dass die Messungen an Bord der ISS zusätzlichen Bedingungen unterliegen, wie z.B. Sicherheitsbestimmungen, die das Design der Messzelle zum Negativen beeinflussen können. Zudem ist durch die vorgegebenen Wellenlängen des SODI Apparats, 670 nm und 925 nm, die Kontrastfaktormatrix schlechter konditioniert als dies bei den Messungen am Boden der Fall ist, was die Auswertung erschwert.

Anders als im vorherigen Kapitel wurden die Fehler der hier vorgestellten Transportkoeffizienten aus den OBD-Messungen nicht durch mehrfache wiederholte Messungen bestimmt, sondern durch statistische Simulationen. Dieser Ansatz wurde gewählt, da die nötige Invertierung der Kontrastfaktormatrix $\underline{\underline{N}}_c$ den kritischsten Schritt darstellt. Dazu wurde normalverteiltes Rauschen mit einer Standardabweichungen von 2×10^{-4} (absoluter Wert) zu den Einträgen der Kontrastfaktormatrix addiert und für die stationären Plateaus \underline{a} wurden Standardabweichungen von 5×10^{-4} (absoluter Wert) angenommen, um eine Verteilung der Soret-Koeffizienten zu erhalten. Analog kann für die Thermodiffusionskoeffizienten vorgegangen werden, wobei für die Anfangssteigungen \underline{b}/q^2 Standardabweichungen von $2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/(\text{s K})$ (absoluter Wert) angenommen wurden. Diese Abschätzungen der Standardabweichungen der Verteilungen beruht auf den Ergebnissen der vorangegangenen Kapitel und ist somit experimentell fundiert. In Abbildung 4.21 ist die sich ergebende Verteilung der Soret-Koeffizienten dargestellt. Eine ähnliche Abbildung wurde zuerst in [56] veröffentlicht. Man erkennt deutlich eine lineare Korrelation der Soret-Koeffizienten. Diese Korrelation ist auch bei den Thermodiffusionskoeffizienten festzustellen.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die von den unterschiedlichen Arbeitsgruppen mit verschiedenen Methoden erhaltenen Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten ausgezeichnet übereinstimmen und damit das experimentelle Vorgehen verifiziert werden konnte.

Nun können auch die weiteren ternären Messdaten präsentiert werden. An die gemessenen Transportkoeffizienten wurden Funktionen der Form:

$$F(c_1, c_2) = \begin{pmatrix} 1 & c_1 & c_1^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{00} & a_{01} & a_{02} \\ a_{10} & a_{11} & a_{12} \\ a_{20} & a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ c_2 \\ c_2^2 \end{pmatrix} \quad (4.4.65)$$

angefittet, um eine Beschreibung über den gesamten Konzentrationsbereich zu er-

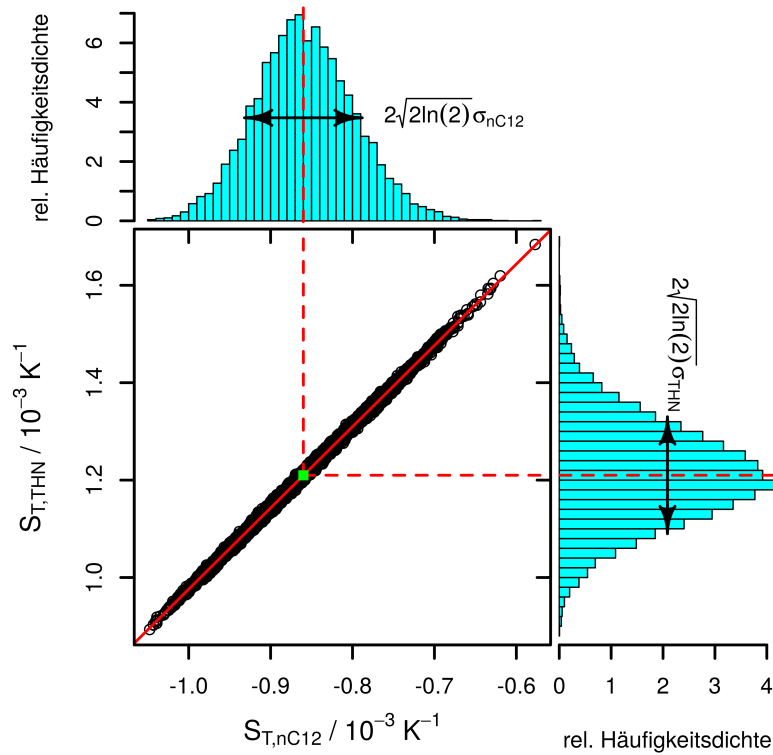


Abbildung 4.21: Verteilung der Soret-Koeffizienten von nC12 und THN des Benchmarksystems 0.1/0.1/0.8 (Massenanteil) von nC12-IBB-THN, durch hinzufügen von normalverteilten Rauschen an die stationären Plateaus \underline{a} und Kontrastfaktoren $\underline{\underline{N}}_c$. Die resultierenden Standardabweichungen σ_{nC12} und σ_{THN} dienen dann als Fehlerangabe. Man erkennt sofort eine lineare Korrelation der Soret-Koeffizienten. Der grüne Punkt stellt die ursprünglichen Daten dar. Analog können so die Fehler der Thermoeffusionskoeffizienten \underline{D}'_T bestimmt werden. Eine ähnliche Abbildung wurde zuerst in [56] veröffentlicht. $T = 25^\circ\text{C}$.

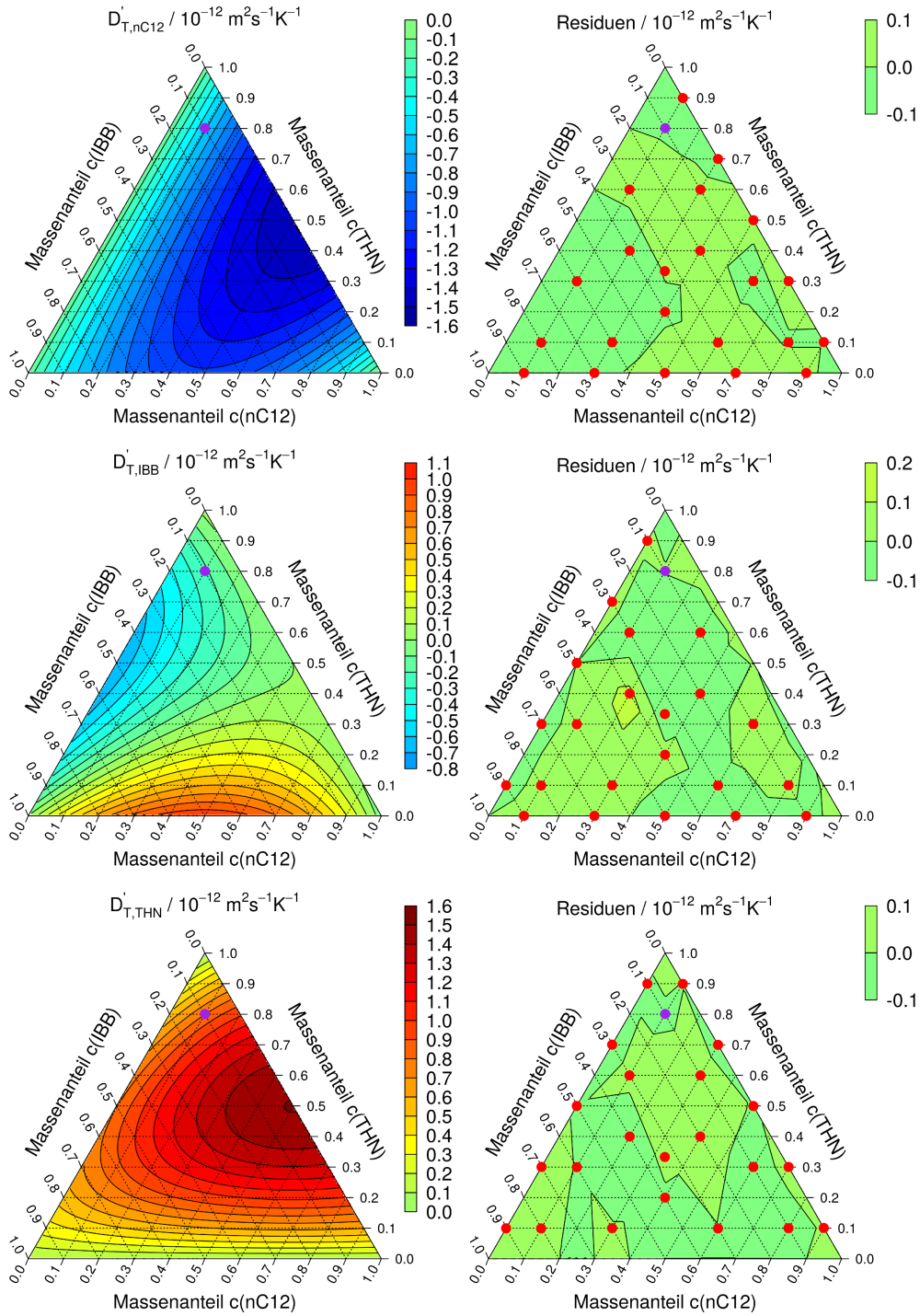


Abbildung 4.22: Thermodiffusionskoeffizienten $D'_{T,i}$ (links) und die Residuen der approximierten Funktion (rechts) über den gesamten Konzentrationsbereich. Die roten Punkte symbolisieren die jeweils relevanten Messpunkte, das Benchmarksystem 0.1/0.1/0.8 wurde mit violett markiert. Als unabhängige Konzentrationen wurde nC12 (c_1) und THN (c_2) gewählt. $T = 25\text{ °C}$.

halten. In den Abbildungen 4.22 und 4.23 sind die approximierten Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten als ternäre Flächendiagramme zusammen mit den zugehörigen Residuen aufgetragen. Als unabhängige Konzentrationen wurden nC12 (c_1) und THN (c_2) gewählt, da in diesem Fall die Kontrastfaktormatrix in allen Bereichen am besten konditioniert ist.

In diesen Diagrammen wurden auch die binären Ergebnisse hinzugefügt, wobei auf die Vorzeichen geachtet werden muss, da sie im ternären Fall bei der Wahl der unabhängigen Konzentrationen festgelegt sind. Außerdem gilt für die binären Transportkoeffizienten

$$D'_{T,i} = c_i(1 - c_i)D_{T,i} \quad (4.4.66)$$

$$S'_{T,i} = c_i(1 - c_i)S_{T,i} , \quad (4.4.67)$$

um sie mit den ternären zu Vergleichen. Betrachtet man die Thermodiffusionskoeffizienten $D'_{T,i}$ bzw. Soret-Koeffizienten $S'_{T,i}$ der i -ten Komponente, so verschwinden diese im Grenzfall $c_i \rightarrow 0$.

In den Tabellen 4.9 und 4.10 sind die ternären Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten, $D'_{T,i}$ und $S'_{T,i}$ aufgelistet. Die umgerechneten binären Transportkoeffizienten sind in Tabelle 4.12 aufgeführt.

In der Tabelle der ternären Thermodiffusionskoeffizienten, Tabelle 4.9, sind auch Ergebnisse für vier Mischungen des Systems nC12-IBB-THN eingetragen, die von Alonso de Mezquia et al. mittels Thermogravitationssäulen im Rahmen des DCMIX-Projekts [82] bestimmt wurden. Vergleicht man die drei übereinstimmenden Messungen dieser Arbeit mit denen von Alonso de Mezquia et al., so stimmen sie innerhalb der hier angegeben Fehler gut überein. Zusätzlich wurden in [82] noch 13 weitere binäre Mischungen des Systems nC12-IBB-THN untersucht. Diese passen hervorragend zu den in Kapitel 4.3 präsentierten Ergebnissen.

Neben den Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten können auch die binären Diffusionskoeffizienten und die mittleren „quasi-binären“ Diffusionskoeffizienten der ternären Messungen verglichen werden. Dies ist in Abbildungen 4.24 dargestellt. Auch hier wurde wieder eine Funktion nach Gleichung (4.4.65) angefitet. Die Werte der mittleren Diffusionskoeffizienten \bar{D} sind zusammen mit den Werten der Plateaus a_k und Anfangssteigungen b_k in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

Die Fitkoeffizienten zur Beschreibung der Transportkoeffizienten sind in der Tabelle 4.13 aufgelistet. Auch hier wurden die erhaltenen Fitparameter statistisch auf ihre Signifikanz getestet und gegebenenfalls auf Null gesetzt.

Damit können die Thermodiffusions- und Soret-Koeffizienten des Systems nC12-IBB-THN bei einer mittleren Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ über den gesamten Konzentrationsbereich angegeben werden. Bezüglich der Diffusionskoeffizienten kann im Falle der ternären Messungen nur ein mittlerer „quasi-binärer“ Diffusionskoeffizient angegeben werden, der sich jedoch mit den Ergebnissen der binären Messungen gut zusammenfügen lässt.

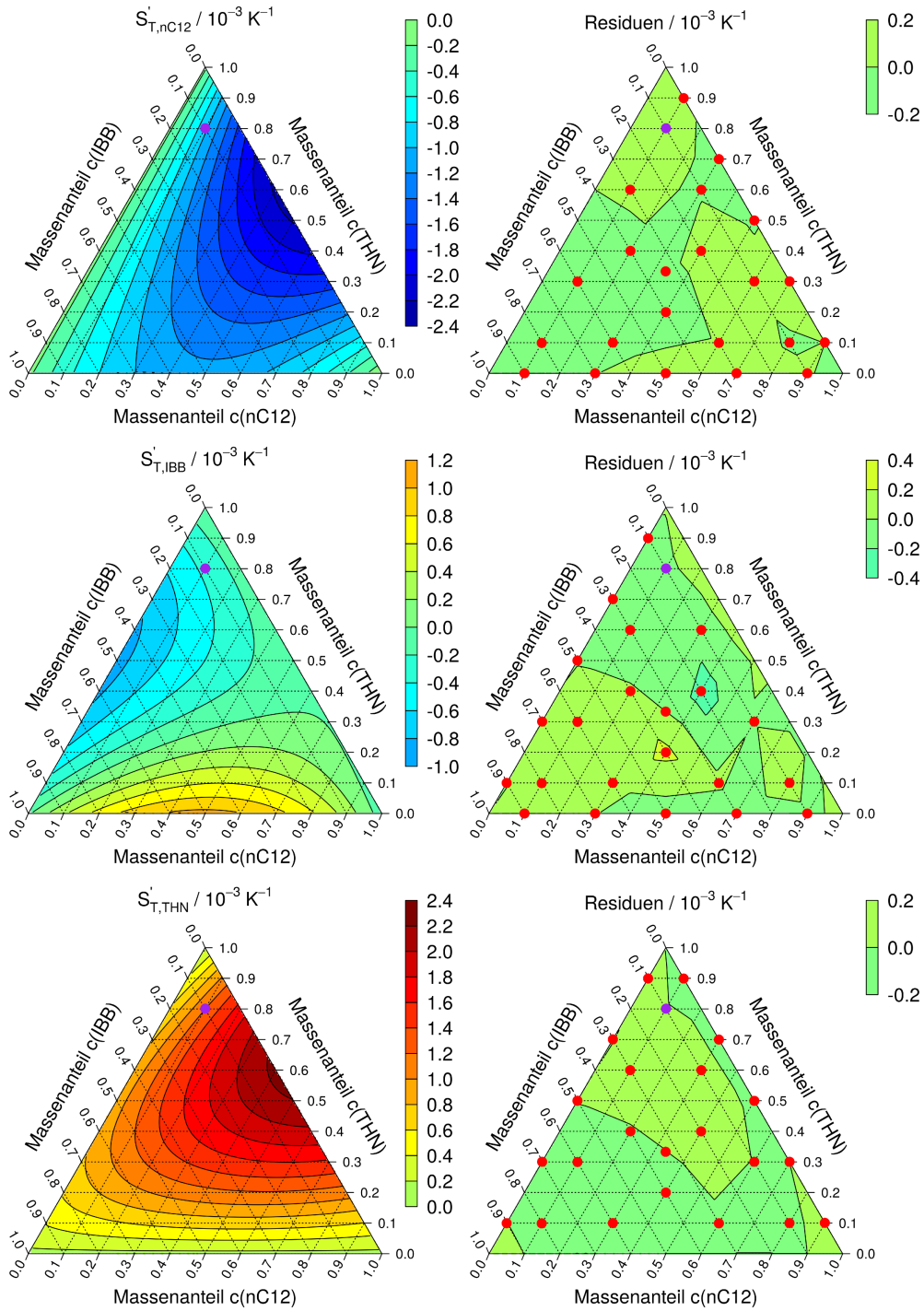


Abbildung 4.23: Soret-Koeffizienten $S'_{T,i}$ (links) und die Residuen der approximierten Funktion (rechts) über den gesamten Konzentrationsbereich. Die roten Punkte symbolisieren die jeweils relevanten Messpunkte, das Benchmarksystem 0.1/0.1/0.8 wurde mit violett markiert. Als unabhängige Konzentrationen wurde nC12 (c_1) und THN (c_2) gewählt. $T = 25\text{ °C}$.

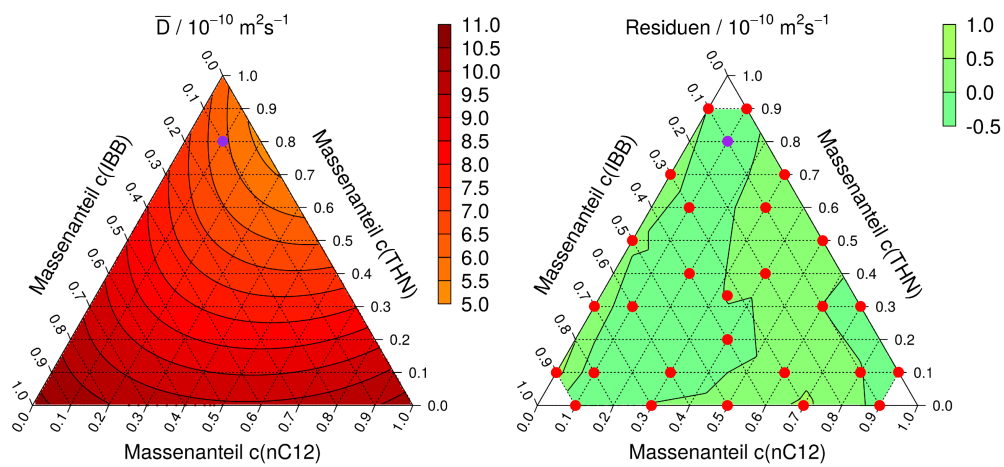


Abbildung 4.24: Ergebnisse der binären D und mittleren „quasi-binären“ Diffusionskoeffizienten \bar{D} (links) sowie die Residuen der approximateden Funktion (rechts) über den gesamten Konzentrationsbereich. Die roten Punkte symbolisieren die jeweils relevanten Messpunkte, das Benchmarksystem 0.1/0.1/0.8 wurde mit violett markiert. Als unabhängige Konzentrationen wurde nC12 (c_1) und THN (c_2) gewählt. $T = 25^\circ \text{C}$.

Tabelle 4.9: Thermodiffusionskoeffizienten $D'_{T,i}$ der ternären Messungen. Als unabhängige Konzentrationen wurde nC12 (c_1) und THN (c_2) gewählt. Für die symmetrische Mischung (mit * markiert) wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen aus dem vorherigen Kapitel verwendet. Die letzten vier Zeilen entsprechen den Werten gemessen von Alonso de Mezquia et al. (DAM) [82]. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil				in $10^{-12} \text{ m}^2/(\text{s K})$	
nC12	IBB	THN	$D'_{T,\text{nC12}}$	$D'_{T,\text{IBB}}$	$D'_{T,\text{THN}}$
0.10	0.60	0.30	-0.51 ± 0.16	-0.31 ± 0.43	0.82 ± 0.27
0.10	0.30	0.60	-0.46 ± 0.15	-0.58 ± 0.41	1.03 ± 0.26
0.20	0.40	0.40	-0.91 ± 0.17	-0.16 ± 0.44	1.06 ± 0.27
0.40	0.20	0.40	-1.31 ± 0.18	-0.13 ± 0.46	1.44 ± 0.28
0.40	0.40	0.20	-1.23 ± 0.17	0.34 ± 0.43	0.89 ± 0.27
0.10	0.10	0.80	-0.50 ± 0.15	-0.23 ± 0.41	0.73 ± 0.26
0.10	0.80	0.10	-0.50 ± 0.15	0.13 ± 0.40	0.37 ± 0.25
0.30	0.10	0.60	-1.19 ± 0.18	-0.23 ± 0.46	1.42 ± 0.28
0.30	0.60	0.10	-1.04 ± 0.16	0.56 ± 0.41	0.48 ± 0.25
0.60	0.10	0.30	-1.42 ± 0.18	0.17 ± 0.45	1.25 ± 0.28
0.60	0.30	0.10	-1.10 ± 0.16	0.54 ± 0.41	0.56 ± 0.25
0.80	0.10	0.10	-0.84 ± 0.16	0.31 ± 0.40	0.53 ± 0.24
* 0.33	0.33	0.33	-1.17 ± 0.02	-0.10 ± 0.07	1.27 ± 0.05
DAM	0.80	0.10	-0.75 ± 0.03	0.28 ± 0.04	0.47 ± 0.04
DAM	0.10	0.80	-0.45 ± 0.03	0.12 ± 0.02	0.33 ± 0.02
DAM	0.40	0.20	-1.33 ± 0.02	0.10 ± 0.01	1.23 ± 0.04
DAM	0.45	0.10	-1.44 ± 0.02	0.11 ± 0.01	1.33 ± 0.04

Tabelle 4.10: Soret-Koeffizienten $S'_{T,i}$ der ternären Messungen. Als unabhängige Konzentrationen wurde nC12 (c_1) und THN (c_2) gewählt. Für die symmetrische Mischung (mit * markiert) wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen aus dem vorherigen Kapitel verwendet. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil				in $10^{-3}/\text{K}$		
nC12	IBB	THN	$S'_{T,\text{nC12}}$	$S'_{T,\text{IBB}}$	$S'_{T,\text{THN}}$	
0.10	0.60	0.30	-0.61 ± 0.05	-0.36 ± 0.14	0.97 ± 0.09	
0.10	0.30	0.60	-0.68 ± 0.06	-0.77 ± 0.17	1.45 ± 0.10	
0.20	0.40	0.40	-1.14 ± 0.08	-0.38 ± 0.20	1.51 ± 0.12	
0.40	0.20	0.40	-1.70 ± 0.10	-0.42 ± 0.27	2.12 ± 0.17	
0.40	0.40	0.20	-1.48 ± 0.07	0.50 ± 0.19	0.99 ± 0.12	
0.10	0.10	0.80	-0.86 ± 0.06	-0.36 ± 0.16	1.22 ± 0.10	
0.10	0.80	0.10	-0.56 ± 0.04	0.23 ± 0.11	0.33 ± 0.07	
0.30	0.10	0.60	-1.90 ± 0.11	-0.35 ± 0.29	2.24 ± 0.18	
0.30	0.60	0.10	-1.10 ± 0.06	0.54 ± 0.14	0.57 ± 0.09	
0.60	0.10	0.30	-1.73 ± 0.10	0.05 ± 0.25	1.67 ± 0.15	
0.60	0.30	0.10	-1.21 ± 0.06	0.63 ± 0.15	0.58 ± 0.09	
0.80	0.10	0.10	-0.92 ± 0.05	0.39 ± 0.13	0.53 ± 0.08	
*	0.33	0.33	-1.50 ± 0.03	-0.12 ± 0.07	1.62 ± 0.05	

Tabelle 4.11: Mittlerer Diffusionskoeffizient \bar{D} und Plateau Werte a_k sowie Anfangssteigungen b_k/q^2 der ternären Messungen. Für die symmetrische Mischung (mit * markiert) wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen aus dem vorherigen Kapitel verwendet. Der Index 1 steht dabei für 635 nm und 2 für 405 nm. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Massenanteil			in $10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$		in $10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$	
nC12	IBB	THN	\bar{D}	a_1	a_2	b_1/q^2 b_2/q^2
0.10	0.60	0.30	8.34	0.2056	0.2244	1.74 1.90
0.10	0.30	0.60	6.82	0.2886	0.3135	2.01 2.18
0.20	0.40	0.40	7.35	0.3526	0.3865	2.66 2.92
0.40	0.20	0.40	7.10	0.4877	0.5378	3.55 3.93
0.40	0.40	0.20	8.23	0.3200	0.3578	2.72 3.04
0.10	0.10	0.80	5.78	0.3094	0.3385	1.82 1.99
0.10	0.80	0.10	9.52	0.1234	0.1375	1.17 1.30
0.30	0.10	0.60	6.15	0.5707	0.6283	3.59 3.95
0.30	0.60	0.10	8.98	0.2219	0.2492	2.03 2.28
0.60	0.10	0.30	7.70	0.4142	0.4602	3.28 3.65
0.60	0.30	0.10	9.08	0.2210	0.2500	2.04 2.30
0.80	0.10	0.10	9.31	0.1686	0.1908	1.58 1.78
* 0.33	0.33	0.33	7.63	0.4044	0.4467	3.16 3.49

Tabelle 4.12: Binäre Soret- und Thermoeffusionskoeffizienten umgerechnet für die ternären Messungen. Dabei ist $S'_{T,i} = c_i(1 - c_i)S_{T,i}$ und $D'_{T,i} = c_i(1 - c_i)D_{T,i}$. Als unabhängige Konzentrationen wurde nC12 (c_1) und THN (c_2) gewählt. $T = 25^\circ\text{C}$.

nC12	Massenanteil			in $10^{-3}/\text{K}$			in $10^{-12} \text{ m}^2/(\text{s K})$		
	IBB	THN	$S'_{T,\text{nC12}}$	$S'_{T,\text{IBB}}$	$S'_{T,\text{THN}}$	$D'_{T,\text{nC12}}$	$D'_{T,\text{IBB}}$	$D'_{T,\text{THN}}$	
0.10	0.90	0	-0.47	0.47	0	-0.46	0.46	0	
0.30	0.70	0	-0.95	0.95	0	-0.93	0.93	0	
0.50	0.50	0	-1.01	1.01	0	-0.99	0.99	0	
0.70	0.30	0	-0.76	0.76	0	-0.78	0.78	0	
0.90	0.10	0	-0.27	0.27	0	-0.27	0.27	0	
0	0.10	0.90	0	-0.32	0.32	0	-0.21	0.21	
0	0.30	0.70	0	-0.71	0.71	0	-0.56	0.56	
0	0.50	0.50	0	-0.85	0.85	0	-0.73	0.73	
0	0.70	0.30	0	-0.69	0.69	0	-0.67	0.67	
0	0.90	0.10	0	-0.31	0.31	0	-0.34	0.34	
0.10	0	0.90	-0.97	0	0.97	-0.51	0	0.51	
0.30	0	0.70	-2.17	0	2.17	-1.22	0	1.22	
0.50	0	0.50	-2.32	0	2.32	-1.50	0	1.50	
0.70	0	0.30	-1.65	0	1.65	-1.28	0	1.28	
0.90	0	0.10	-0.59	0	0.59	-0.55	0	0.55	

Tabelle 4.13: Die erhalten Fitkoeffizienten für die Beschreibung der Transportkoeffizienten $D'_{T,i}$, $S'_{T,i}$ und den mittleren „quasi-binären“ Diffusionskoeffizienten \bar{D} . Als unabhängige Konzentrationen wurden nC12 (c_1) und THN (c_2) gewählt. $T = 25^\circ\text{C}$.

	in $10^{-12} \text{ m}^2/(\text{s K})$			in $10^{-3}/\text{K}$			in $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
	$D'_{T,\text{nC12}}$	$D'_{T,\text{IBB}}$	$D'_{T,\text{THN}}$	$S'_{T,\text{nC12}}$	$S'_{T,\text{IBB}}$	$S'_{T,\text{THN}}$	\bar{D}
a_{00}	0	0	0	0	0	0	10.74
a_{01}	0	-2.97	3.01	0	-3.37	3.40	-4.59
a_{02}	0	3.01	-3.06	0	3.37	-3.40	0
a_{10}	-4.29	4.21	0	-4.54	4.51	0	-4.12
a_{11}	-2.70	-5.55	9.07	-2.77	-7.53	12.28	-9.61
a_{12}	1.68	3.75	-5.96	-4.07	5.65	-4.14	0
a_{20}	4.38	-4.28	0	4.67	-4.59	0	3.67
a_{21}	0	4.89	-6.09	0	7.12	-11.14	11.29
a_{22}	0	0	0	0	0	5.63	0

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Thermodiffusion in ternären Gemischen mittels einer Zweifarben-„Optical Beam Deflection“-Technik untersucht. Dabei wird an der Messzelle ein Temperaturgradient angelegt, wodurch es aufgrund des Soret-Effektes zu einer Entmischung und somit auch zu einem Brechungsindexgradienten innerhalb der Probe kommt. Ein Laserstrahl, der die Messzelle passiert wird daher abgelenkt. Diese Ablenkung wird zeitlich aufgelöst detektiert, um anschließend daraus die gesuchten Transportkoeffizienten zu bestimmen. Das hier untersuchte ternäre System besteht aus den organischen Flüssigkeiten n-Dodekan, Isobutylbenzol und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin.

Zunächst wurde die theoretische Beschreibung der multikomponentigen Thermodiffusion näher betrachtet. In einem ternären Gemisch hat man zwei unabhängige Konzentrationen und daher auch zwei Gleichungen für die diffusiven Flüsse. Dadurch wird der binäre Diffusionskoeffizient zu einer (2×2) -Diffusionsmatrix. Das zentrale Augenmerk lag dann auf den Eigenschaften der ternären Diffusionsmatrix und deren Vergleichbarkeit mit einem binären Diffusionskoeffizienten. Es zeigte sich, dass die Forderungen an die Einträge der Diffusionsmatrix, um physikalisch sinnvoll zu sein, sich deutlich von denen eines binären Diffusionskoeffizienten unterscheiden. Es kann gezeigt werden, dass die Diffusionsmatrix durch ein Produkt aus zwei Matrizen definiert ist, der Onsager-Matrix und einer Matrix, die die Hesse-Matrix der freien Gibbs-Energie darstellt. In einem thermodynamisch stabilen System sind diese beiden Matrizen positiv definit und besitzen daher positive und reelle Eigenwerte. Dies ist die einzige Eigenschaft die an die Diffusionsmatrix vererbt wird, eine Forderung an die positive Definitheit ist nicht gegeben. Die Elemente der Diffusionsmatrix können daher auch negative Werte annehmen. Nur die Eigenwerte der Diffusionsmatrix erfüllen die selben Anforderungen wie sie für binäre Diffusionskoeffizienten gelten. Daher sind auch nur diese mit ihnen vergleichbar. Es sei hier

bereits angemerkt, dass in einem Experiment auch nur die Eigenwerte der Diffusionsmatrix beobachtet werden können. Die Kreuzkoeffizienten der Diffusionsmatrix können zu interessanten Phänomenen führen. Betrachtet man den Diffusionsfluss einer Komponente in Abhängigkeit ihres Gradienten, kann es z.B. zur osmotischen Diffusion kommen, bei der ein Massentransport stattfindet obwohl ihr eigener Gradient nicht vorhanden ist. Ein weiterer Effekt kann die inverse Diffusion sein, bei der der Diffusionsfluss entgegen dem eigentlichen Gradienten vorliegt, oder die Diffusionsbarriere, bei der trotz vorhanden Gradienten kein Transport statt findet. Diese Phänomene machen deutlich, dass die Beschreibung und Interpretation von diffusiven Prozessen in ternären Mischungen erheblich komplizierter ist als im binären Fall.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Stabilität des Aufbau kontinuierlich verbessert. Eine wesentliche Verbesserung brachte eine selbst entwickelte Temperaturregelung um unerwünschtes überschießen der Temperaturen zu eliminieren. Der Temperaturgradient wird nun durch einen ballistisch zugeführten Heiz- bzw. Kühlpuls aufgebaut, bevor eine PID-Regelung einsetzt. Dadurch ist es möglich das Temperatursignal, das eine Ablenkung des Laserstrahls aufgrund der Änderung der Temperatur darstellt, deutlich vom Konzentrationssignal, bei dem die Ablenkung durch die Entmischung der Probe hervorgerufen wird, zu trennen. Die Separation der Signale ist für die Auswertung, und damit für die Bestimmung der Transportkoeffizienten, ein entscheidender Punkt.

Ein weiterer wichtiger Beitrag um verlässliche Ergebnisse zu erhalten, ist die Bestimmung der sogenannten Kontrastfaktoren. Die Kontrastfaktoren stellen die Ableitungen des Brechungsindex nach der Temperatur bzw. den unabhängigen Konzentrationen dar. In einem optischen, ternären Experiment werden zwei unterschiedliche Wellenlänge benötigt, da zwei unabhängige Konzentrationen beteiligt sind. Dadurch erhält man zwei thermische und vier konzentrationsabhängige Kontrastfaktoren. Diese können durch die Vermessung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentrationen bestimmt werden. Dazu wurden ein Interferometer und zwei kommerzielle Abbe-Refraktometer verwendet. Neben diesem rein optischen Verfahren können die Kontrastfaktoren auch durch eine lineare Mischungsregel der molekularen Polarisierbarkeit bestimmt werden. Mit Hilfe der Gleichungen von Lorentz-Lorenz und Looyenga kann der Brechungsindex in Abhängigkeit von der Dichte und der Polarisierbarkeit berechnet werden. Um die Kontrastfaktoren zu erhalten müssen die Ableitungen der Dichte bezüglich der Temperatur und Konzentrationen bekannt sein, die mittels eines kommerziellen Dichtemessgerätes bestimmt werden konnten. Zufriedenstellende Ergebnisse für die thermischen Kontrastfaktoren erhält man nur unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der molekularen Polarisierbarkeit. Diese kann aus temperaturabhängigen optischen Messungen der Reinsubstanzen bestimmt werden. Der große Vorteil in der Bestimmung der Kontrastfaktoren mittels einer linearen Mischungsregel besteht darin, dass die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Mi-

sungen aus den Messungen der Dichte bezogen werden kann. Dies ist deutlich schneller als mit rein optischen Methoden, wodurch größere Temperaturintervalle abgetastet werden können. Es sei angemerkt, dass die in dieser Arbeit bestimmten temperaturabhängigen Polarisierbarkeiten lediglich einen weiteren temperaturabhängigen Parametern darstellen.

Aus den konzentrationsabhängige Kontrastfaktoren einer ternären Mischung ergibt sich die Kontrastfaktormatrix. Diese muss invertiert werden um aus den Änderungen der Brechungsindizes die Konzentrationsänderungen zu bestimmen, woraus sich dann die Transportkoeffizienten ergeben. Durch die Konditionszahl der Kontrastfaktormatrix kann man den relativen Fehler abschätzen, der an die berechneten Konzentrationsänderungen weitergegeben wird. Eine genauere Analyse der Berechnung der Konditionszahl zeigte, dass die Zeilen der Kontrastfaktormatrix weitestgehend linear unabhängig sein müssen um von einem gut konditionierten System zu sprechen. Dies kann durch eine geeignete Wahl der Dispersionsrelation der beteiligten Wellenlängen erreicht werden. Die Konditionszahl kann dann herangezogen werden, um Mischungen auszuwählen, bei denen verlässliche Ergebnisse zu erwarten sind. Aufgrund der in dieser Arbeit gewählten Wellenlängen, im sichtbaren roten Bereich und dem nahen ultra-violetten, kann über den gesamten Konzentrationsbereich mit zuverlässigen Ergebnissen gerechnet werden.

Zunächst wurden die drei binären Systeme von n-Dodekan, Isobutylbenzol und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin untersucht. Sie stellen für die ternären Messungen einen Referenzrahmen dar. Für die Auswertung der gemessenen Daten wurde die Wärmeleitungsgleichung und die Diffusionsgleichung durch numerisch Integration gelöst. Die gewonnen Transportkoeffizienten konnten durch die Ergebnisse von A. Mialdun in Brüssel bestätigt werden.

Die Auswertung der ternären Experimente stellte ein größeres Problem dar, eine einfache numerische Integration der Transportgleichungen war hier nicht möglich. Daher wurde zunächst das ternäre Messsignal genauer betrachtet und die Parameter identifiziert, die ein solches Signal charakterisieren. Es zeigte sich, dass das Messsignal durch vier Amplituden und den zwei Eigenwerten der Diffusionsmatrix bestimmt wird. Diese sechs Parameter können durch das anfitten der analytischen Lösung des Diffusionsproblems erhalten werden. In einer weiteren Analyse ergab sich jedoch, dass es problematisch ist diese Parameter eindeutig zu bestimmen. Allerdings konnten Kombinationen dieser Parametern gefunden werden, die aussagekräftig und zuverlässig bestimmt werden können und das Signal hinreichend beschreiben. Dabei handelt es sich um die asymptotischen Plateaus der Signale, sowie den Anfangssteigungen, wie sie für ein fiktives „Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering“-Experiment definiert sind, und einen mittleren „quasi-binären“ Diffusionskoeffizienten. Obwohl die so definierten Anfangssteigungen in einem OBD-Experiment nicht direkt zu sehen sind, sind sie dennoch Erhaltungsgrößen der Messung. Mit Hilfe der Kontrastfaktoren lassen sich dann aus den Plateaus die Soret-Koeffizienten und aus den Anfangssteigungen die Thermodiffusionskoeffizi-

enten berechnen. Über die Diffusionsmatrix kann leider keine Aussage getroffen werden, da nur fünf von sechs Parametern zuverlässig bestimmt werden können.

Nach der genaueren Untersuchung des Zweifarben-OBd-Messsignals können die Soret- und Thermodiffusionskoeffizienten über den gesamten Konzentrationsbereich bestimmt und präsentiert werden, zusammen mit den mittleren Diffusionskoeffizienten. Die Ergebnisse der ternären Experimente fügen sich dabei gut mit denen der binären zusammen und ergeben so ein vollständiges Bild. Dabei wurde eine ternäre Mischung hervorgehoben, sie dient als Benchmarkpunkt und wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen Methoden vermessen. Für dieses Experiment lagen auch Daten vor, die unter Mikrogravitation an Bord der Internationalen Raumstation im Rahmen des DCMIX-Projekts gemessen wurden. Die nahezu verschwindende Gravitation soll dazu beitragen, konvektive Instabilitäten zu vermeiden, die durch Dichtegradienten entstehen können. Die Ergebnisse der verschiedenen Arbeitsgruppen sind in guter Übereinstimmung, wobei es zu systematische Abweichungen zwischen den am Boden und denen in Mikrogravitation durchgeführten Experimenten kommt. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass die Durchführung von Experimenten an Bord der Raumstation strengerer Reglementierungen unterliegen, wie z.B. Sicherheitsbestimmungen. Dies nimmt Einfluss auf das Design der Messzellen, welche dadurch nicht optimal für das Experiment gestaltet sein kann. Zudem ist aufgrund der vorgegebenen Wellenlängen des SODI-Apparates die Kontrastfaktormatrix schlechter konditioniert.

Mit denen in dieser Arbeit gewonnen Daten kann in naher Zukunft versucht werden, aus Eigenschaften der binären Mischungen auf die von ternären zu schließen und so das Verständnis des Soret-Effekts ein weiteres Stück zu vervollständigen.

Publikationsliste

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgenden eigene Publikationen entstanden:

- GEBHARDT, M. ; KÖHLER, W. ; MIALDUN, A. ; YASNOU, V. ; SHEVTSOVA, V.: Diffusion, thermal diffusion, and Soret coefficients and optical contrast factors of the binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene, and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene. In: *J. Chem. Phys.* 138 (2013), März, Nr. 11, 114503–114503-9. <http://dx.doi.org/doi:10.1063/1.4795432>. – DOI doi:10.1063/1.4795432. – ISSN 00219606
- GEBHARDT, M. ; KÖHLER, W.: What can be learned from optical two-color diffusion and thermodiffusion experiments on ternary fluid mixtures? In: *J. Chem. Phys.* 142 (2015), Februar, Nr. 8, 084506. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4908538>. – DOI 10.1063/1.4908538. – ISSN 0021–9606, 1089–7690
- GEBHARDT, M. ; KÖHLER, W.: Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Measurement of the Soret and thermodiffusion coefficients of tetralin+isobutylbenzene+n-dodecane at a composition of (0.8/0.1/0.1) mass fractions by two-color optical beam deflection. In: *Eur. Phys. J. E* 38 (2015), April, Nr. 4, 1–8. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2015-15024-5>. – DOI 10.1140/epje/i2015-15024-5. – ISSN 1292–8941, 1292–895X
- BOU-ALI, M. M. ; AHADI, A. ; MEZQUIA, D. Alonso d. ; GALAND, Q. ; GEBHARDT, M. ; KHLYBOV, O. ; KÖHLER, W. ; LARRAÑAGA, M. ; LEGROS, J. C. ; LYUBIMOVA, T. ; MIALDUN, A. ; RYZHKOV, I. ; SAGHIR, M. Z. ; SHEVTSOVA, V. ; VAERENBERGH, S. V.: Benchmark values for the Soret, thermodiffusion and molecular diffusion coefficients of the ternary mixture tetralin+isobutylbenzene+n-dodecane with 0.8-0.1-0.1 mass fraction. In: *Eur. Phys. J. E* 38 (2015), April, Nr. 4, 1–6. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2015-15030-7>. – DOI 10.1140/epje/i2015-15030-7. – ISSN 1292–8941, 1292–895X

Eine weiter Veröffentlichung, die die gesamten Ergebnisse der binären und ternären Messungen beinhaltet (siehe Kapitel 4.4.4), ist derzeit in Arbeit.

Literaturverzeichnis

- [1] CARL LUDWIG: Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen. In: *Sitzber. Kaiser. Akad. Wiss. Math.-Naturw. Kl.* 20 (1856), S. 539
- [2] CHARLES SORET: Sur l'état d'équilibre que prend, du point de vue de sa concentration, une dissolution saline primitivement homogène, dont deux parties sont portées à des températures différentes. In: *Arch. Sci. Phys. Nat.* Geneve 2 (1879), S. 48
- [3] RILEY, Mike F. ; FIROOZABADI, Abbas: Compositional variation in hydrocarbon reservoirs with natural convection and diffusion. In: *AIChE J.* 44 (1998), Februar, Nr. 2, 452–464. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690440221>. – DOI 10.1002/aic.690440221. – ISSN 1547–5905
- [4] CYGAN, Randall T. ; CARRIGAN, Charles R.: Time-dependent Soret transport: Applications to brine and magma. In: *Chem. Geol.* 95 (1992), Februar, Nr. 3–4, 201–212. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90012-T](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(92)90012-T). – DOI 10.1016/0009-2541(92)90012-T. – ISSN 0009–2541
- [5] BRAUN, Dieter ; LIBCHABER, Albert: Trapping of DNA by Thermophoretic Depletion and Convection. In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002), Oktober, Nr. 18, 188103. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.188103>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.89.188103
- [6] MAST, Christof B. ; BRAUN, Dieter: Thermal Trap for DNA Replication. In: *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010), Mai, Nr. 18, 188102. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.188102>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.104.188102
- [7] CÖLFEN, Helmut ; ANTONIETTI, Markus: Field-Flow Fractionation Techniques for Polymer and Colloid Analysis. Version:2000. http://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-48764-6_2. In: SCHMIDT, Prof M. (Hrsg.): *New Developments in Polymer Analytics I*. Springer Berlin Heidelberg, 2000 (Advances in Polymer Science 150). – ISBN 978-3-540-66077-4, 978-3-540-48764-7, 67–187
- [8] WIENKEN, Christoph J. ; BAASKE, Philipp ; ROTHBAUER, Ulrich ; BRAUN, Dieter ; DUHR, Stefan: Protein-binding assays in biological liquids using microscale thermophoresis. In: *Nat. Commun.* 1 (2010), Oktober, 100. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1093>. – DOI 10.1038/ncomms1093

- [9] PLATTEN, J. K. ; BOU-ALI, M. M. ; COSTESÈQUE, P. ; DUTRIEUX, J. F. ; KÖHLER, W. ; LEPPLA, C. ; WIEGAND, S. ; WITTKO, G.: Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures. In: *Philos. Mag.* 83 (2003), Nr. 17, 1965–1971. <http://dx.doi.org/10.1080/0141861031000108204>. – DOI 10.1080/0141861031000108204. – ISSN 1478–6435
- [10] LEPPLA, C. ; WIEGAND, S.: Investigation of the Soret effect in binary liquid mixtures by thermal-diffusion-forced Rayleigh scattering (contribution to the benchmark test). In: *Philos. Mag.* 83 (2003), Nr. 17-18, 1989–1999. <http://dx.doi.org/10.1080/0141861031000108222>. – DOI 10.1080/0141861031000108222. – ISSN 1478–6435
- [11] WITTKO, Gerhard ; KÖHLER, Werner: Precise determination of the Soret, thermal diffusion and mass diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene by a holographic grating technique. In: *Philos. Mag.* 83 (2003), Nr. 17-18, 1973–1987. <http://dx.doi.org/10.1080/0141861031000108213>. – DOI 10.1080/0141861031000108213. – ISSN 1478–6435
- [12] BOU-ALI, M. M. ; VALENCIA, J. J. ; MADARIAGA, J. A. ; SANTAMARÍA, C. ; ECENARRO, O. ; DUTRIEUX, J. F.: Determination of the thermodiffusion coefficient in three binary organic liquid mixtures by the thermogravitational method (contribution of the Universidad del País Vasco, Bilbao, to the benchmark test). In: *Philos. Mag.* 83 (2003), Nr. 17-18, 2011–2015. <http://dx.doi.org/10.1080/0141861031000113299>. – DOI 10.1080/0141861031000113299. – ISSN 1478–6435
- [13] PLATTEN, J. K. ; BOU-ALI, M. M. ; DUTRIEUX, J. F.: Precise determination of the Soret, thermodiffusion and isothermal diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (contribution of the University of Mons to the benchmark test). In: *Philos. Mag.* 83 (2003), Nr. 17-18, 2001–2010. <http://dx.doi.org/10.1080/0141861031000108196>. – DOI 10.1080/0141861031000108196. – ISSN 1478–6435
- [14] COSTESÈQUE, Pierre ; LOUBET, Jean-Christophe: Measuring the Soret coefficient of binary hydrocarbon mixtures in packed thermogravitational columns (contribution of Toulouse University to the benchmark test). In: *Philos. Mag.* 83 (2003), Nr. 17-18, 2017–2022. <http://dx.doi.org/10.1080/0141861031000108187>. – DOI 10.1080/0141861031000108187. – ISSN 1478–6435

- [15] KOLODNER, Paul ; WILLIAMS, Hugh ; MOE, Cheryl: Optical measurement of the Soret coefficient of ethanol/water solutions. In: *J. Chem. Phys.* 88 (1988), Mai, Nr. 10, 6512–6524. <http://dx.doi.org/doi:10.1063/1.454436>. – DOI doi:10.1063/1.454436. – ISSN 00219606
- [16] DEBUSCHEWITZ, C. ; KÖHLER, W.: Molecular Origin of Thermal Diffusion in Benzene+Cyclohexane Mixtures. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), Juli, Nr. 5, 055901. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.055901>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.87.055901
- [17] WITTKO, G. ; KÖHLER, W.: Universal isotope effect in thermal diffusion of mixtures containing cyclohexane and cyclohexane-d12. In: *J. Chem. Phys.* 123 (2005), Juli, Nr. 1, 014506. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1948368>. – DOI 10.1063/1.1948368. – ISSN 0021–9606, 1089–7690
- [18] WITTKO, G. ; KÖHLER, W.: Influence of isotopic substitution on the diffusion and thermal diffusion coefficient of binary liquids. In: *Eur. Phys. J. E* 21 (2007), Januar, Nr. 4, 283–291. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2006-10066-4>. – DOI 10.1140/epje/i2006-10066-4. – ISSN 1292–8941, 1292–895X
- [19] WITTKO, Gerhard: *Über den Einfluss molekularer Parameter auf die Transporteigenschaften organischer Lösungsmittel*. Bayreuth, Universität Bayreuth, Dissertation, 2007. <https://epub.uni-bayreuth.de/640/>
- [20] HARTMANN, S. ; WITTKO, G. ; KÖHLER, W. ; MOROZOV, K. I. ; ALBERS, K. ; SADOWSKI, G.: Thermophobicity of Liquids: Heats of Transport in Mixtures as Pure Component Properties. In: *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012), August, Nr. 6, 065901. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.065901>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.109.065901
- [21] HARTMANN, S. ; WITTKO, G. ; SCHOCK, F. ; GROSS, W. ; LINDNER, F. ; KÖHLER, W. ; MOROZOV, K. I.: Thermophobicity of liquids: Heats of transport in mixtures as pure component properties – The case of arbitrary concentration. In: *J. Chem. Phys.* 141 (2014), Oktober, Nr. 13, 134503. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4896776>. – DOI 10.1063/1.4896776. – ISSN 0021–9606, 1089–7690
- [22] HARTMANN, Steffen: *Über additive Beiträge zum Soret-Effekt in molekularen Flüssigkeiten*. Bayreuth, Universität Bayreuth, Dissertation, Februar 2015. <https://epub.uni-bayreuth.de/1873/>
- [23] LEAHY-DIOS, Alana ; BOU-ALI, Mounir M. ; PLATTEN, Jean K. ; FIROOZABADI, Abbas: Measurements of molecular and thermal diffusion coefficients in ternary mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005), Nr. 23, 234502.

- <http://dx.doi.org/10.1063/1.1924503>. – DOI 10.1063/1.1924503. – ISSN 00219606
- [24] BLANCO, Pablo ; BOU-ALI, M. M. ; PLATTEN, J. K. ; MEZQUIA, David A. ; MADARIAGA, Jose A. ; SANTAMARÍA, Carlos: Thermodiffusion coefficients of binary and ternary hydrocarbon mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 132 (2010), Nr. 11, 114506. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3354114>. – DOI 10.1063/1.3354114. – ISSN 00219606
- [25] KÖNIGER, A. ; WUNDERLICH, H. ; KÖHLER, W.: Measurement of diffusion and thermal diffusion in ternary fluid mixtures using a two-color optical beam deflection technique. In: *J. Chem. Phys.* 132 (2010), Nr. 17, 174506. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3421547>. – DOI 10.1063/1.3421547. – ISSN 00219606
- [26] KÖNIGER, Andreas: *Optische Untersuchung diffusiver Transportvorgänge in mehrkomponentigen Fluiden*. Bayreuth, Universität Bayreuth, Dissertation, 2012
- [27] MIALDUN, A. ; SECHENYH, V. ; LEGROS, J. C. ; ZARATE, J. M. d. ; SHEVTSOVA, V.: Investigation of Fickian diffusion in the ternary mixture of 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, isobutylbenzene, and dodecane. In: *J. Chem. Phys.* 139 (2013), September, Nr. 10, 104903. <http://dx.doi.org/doi:10.1063/1.4820357>. – DOI doi:10.1063/1.4820357. – ISSN 00219606
- [28] AHADI, Amirhossein ; VAERENBERGH, S. V. ; SAGHIR, M. Z.: Measurement of the Soret coefficients for a ternary hydrocarbon mixture in low gravity environment. In: *J. Chem. Phys.* 138 (2013), Mai, Nr. 20, 204201–204201–17. <http://dx.doi.org/doi:10.1063/1.4802984>. – DOI doi:10.1063/1.4802984. – ISSN 00219606
- [29] MIALDUN, Aliaksandr ; MINETTI, Christophe ; GAPONENKO, Yuri ; SHEVTSOVA, Valentina ; DUBOIS, Frank: Analysis of the Thermal Performance of SODI Instrument for DCMIX Configuration. In: *Microgravity Sci. Tec.* 25 (2013), Februar, Nr. 1, 83–94. <http://dx.doi.org/10.1007/s12217-012-9337-2>. – DOI 10.1007/s12217-012-9337-2. – ISSN 0938-0108, 1875-0494
- [30] SECHENYH, Vitaliy V. ; LEGROS, Jean-Claude ; SHEVTSOVA, Valentina: Optical properties of binary and ternary liquid mixtures containing tetralin, isobutylbenzene and dodecane. In: *J. Chem. Thermodyn.* 62 (2013), Juli, 64–68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.01.026>. – DOI 10.1016/j.jct.2013.01.026. – ISSN 0021-9614
- [31] SECHENYH, Vitaliy ; LEGROS, Jean C. ; SHEVTSOVA, Valentina: Measurements of Optical Properties in Binary and Ternary Mixtures Containing Cyclohexane,

- Toluene, and Methanol. In: *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012), Nr. 4, 1036–1043. <http://dx.doi.org/10.1021/je201277d>. – DOI 10.1021/je201277d. – ISSN 0021–9568
- [32] BOU-ALI, M. M. ; AHADI, A. ; MEZQUIA, D. Alonso d. ; GALAND, Q. ; GEBHARDT, M. ; KHLYBOV, O. ; KÖHLER, W. ; LARRAÑAGA, M. ; LEGROS, J. C. ; LYUBIMOVA, T. ; MIALDUN, A. ; RYZHKOV, I. ; SAGHIR, M. Z. ; SHEVTSOVA, V. ; VAERENBERGH, S. V.: Benchmark values for the Soret, thermodiffusion and molecular diffusion coefficients of the ternary mixture tetralin+isobutylbenzene+n-dodecane with 0.8-0.1-0.1 mass fraction. In: *Eur. Phys. J. E* 38 (2015), April, Nr. 4, 1–6. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2015-15030-7>. – DOI 10.1140/epje/i2015-15030-7. – ISSN 1292–8941, 1292–895X
- [33] GROOT, S. R. d.: *Non-equilibrium thermodynamics*. New York : Dover Publications, 1984. – ISBN 0486647412 9780486647418
- [34] ONSAGER, Lars: Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. In: *Phys. Rev.* 37 (1931), Februar, Nr. 4, 405–426. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.37.405>. – DOI 10.1103/PhysRev.37.405
- [35] ONSAGER, Lars: Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II. In: *Phys. Rev.* 38 (1931), Nr. 12, 2265–2279. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.38.2265>. – DOI 10.1103/PhysRev.38.2265
- [36] ANTON, Howard: *Lineare Algebra*. Heidelberg [u.a. : Spektrum, Akad. Verl., 1995. – ISBN 3860251376 9783860251379
- [37] JOHNSON, C. R.: Positive Definite Matrices. In: *Am. Math. Mon.* 77 (1970), Nr. 3, 259–264. <http://dx.doi.org/10.2307/2317709>. – DOI 10.2307/2317709. – ISSN 0002–9890
- [38] TAYLOR, Ross ; KRISHNA, R.: *Multicomponent Mass Transfer*. 1. John Wiley & Sons, 1993. – ISBN 0–471–57417–1
- [39] MILLER, Donald G.: Some comments on multicomponent diffusion: negative main term diffusion coefficients, second law constraints, solvent choices, and reference frame transformations. In: *J. Phys. Chem.* 90 (1986), Nr. 8, 1509–1519. <http://dx.doi.org/10.1021/j100399a010>. – DOI 10.1021/j100399a010. – ISSN 0022–3654
- [40] L. DUFOUR: In: *Arch. Sci. Phys. Nat.* Geneve 45 (1872), 9 S.
- [41] TOOR, H. L.: Diffusion in three-component gas mixtures. In: *AIChE J.* 3 (1957), Juni, Nr. 2, 198–207. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690030214>. – DOI 10.1002/aic.690030214. – ISSN 1547–5905

- [42] GIGLIO, M. ; VENDRAMINI, A.: Soret-Type Motion of Macromolecules in Solution. In: *Phys. Rev. Lett.* 38 (1977), Januar, Nr. 1, 26–30. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.38.26>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.38.26
- [43] PIAZZA, Roberto ; GUARINO, Andrea: Soret Effect in Interacting Micellar Solutions. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), Nr. 20, 208302. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.208302>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.88.208302
- [44] ZHANG, K. J. ; BRIGGS, M. E. ; GAMMON, R. W. ; SENGERS, J. V. ; DOUGLAS, J. F.: Thermal and mass diffusion in a semidilute good solvent-polymer solution. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), August, Nr. 5, 2270–2282. <http://dx.doi.org/10.1063/1.479498>. – DOI 10.1063/1.479498. – ISSN 0021–9606, 1089–7690
- [45] KÖNIGER, A. ; MEIER, B. ; KÖHLER, W.: Measurement of the Soret, diffusion, and thermal diffusion coefficients of three binary organic benchmark mixtures and of ethanol-water mixtures using a beam deflection technique. In: *Philos. Mag.* 89 (2009), Nr. 10, 907. <http://dx.doi.org/10.1080/14786430902814029>. – DOI 10.1080/14786430902814029. – ISSN 1478–6435
- [46] PUTNAM, Shawn A. ; CAHILL, David G.: Transport of Nanoscale Latex Spheres in a Temperature Gradient. In: *Langmuir* 21 (2005), Juni, Nr. 12, 5317–5323. <http://dx.doi.org/10.1021/la047056h>. – DOI 10.1021/la047056h. – ISSN 0743–7463
- [47] GEBHARDT, M. ; KÖHLER, W. ; MIALDUN, A. ; YASNOU, V. ; SHEVTSOVA, V.: Diffusion, thermal diffusion, and Soret coefficients and optical contrast factors of the binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene, and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene. In: *J. Chem. Phys.* 138 (2013), März, Nr. 11, 114503–114503-9. <http://dx.doi.org/doi:10.1063/1.4795432>. – DOI doi:10.1063/1.4795432. – ISSN 00219606
- [48] HAUGEN, Kjetil B. ; FIROOZABADI, Abbas: On Measurement of Molecular and Thermal Diffusion Coefficients in Multicomponent Mixtures. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), Nr. 35, 17678–17682. <http://dx.doi.org/10.1021/jp062382m>. – DOI 10.1021/jp062382m
- [49] STEINHART, John S. ; HART, Stanley R.: Calibration curves for thermistors. In: *Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 15 (1968), August, Nr. 4, 497–503. [http://dx.doi.org/10.1016/0011-7471\(68\)90057-0](http://dx.doi.org/10.1016/0011-7471(68)90057-0). – DOI 10.1016/0011-7471(68)90057-0. – ISSN 0011–7471
- [50] SCOTT, David W.: On optimal and data-based histograms. In: *Biometrika* 66 (1979), Januar, Nr. 3, 605–610. <http://dx.doi.org/10.1093/biomet/66.3.605>. – DOI 10.1093/biomet/66.3.605. – ISSN 0006–3444, 1464–3510

- [51] KÖSTERS: In: *Phys. Z.* 34 (1934), S. 223
- [52] SCHIEBENER, P. ; STRAUB, J. ; SENGERS, J. M. H. L. ; GALLAGHER, J. S.: Refractive index of water and steam as function of wavelength, temperature and density. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19 (1990), Nr. 3, 677. <http://dx.doi.org/10.1063/1.555859>. – DOI 10.1063/1.555859. – ISSN 00472689
- [53] ZHANG, K. J. ; BRIGGS, M. E. ; GAMMON, R. W. ; SENGERS, J. V.: Optical measurement of the Soret coefficient and the diffusion coefficient of liquid mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 104 (1996), Mai, Nr. 17, 6881–6892. <http://dx.doi.org/doi:10.1063/1.471355>. – DOI doi:10.1063/1.471355. – ISSN 00219606
- [54] A. BECKER ; W. KÖHLER ; B. MÜLLER: A scanning Michelson interferometer for the measurement of the concentration and temperature derivative of the refractive index of liquids. In: *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* 99 (1995), S. 600
- [55] LI, W. B. ; SEGRÈ, P. N. ; GAMMON, R. W. ; SENGERS, J. V. ; LAMVIK, M.: Determination of the temperature and concentration dependence of the refractive index of a liquid mixture. In: *J. Chem. Phys.* 101 (1994), September, Nr. 6, 5058–5069. <http://dx.doi.org/doi:10.1063/1.467428>. – DOI doi:10.1063/1.467428. – ISSN 00219606
- [56] GEBHARDT, M. ; KÖHLER, W.: Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Measurement of the Soret and thermodiffusion coefficients of tetralin+isobutylbenzene+n-dodecane at a composition of (0.8/0.1/0.1) mass fractions by two-color optical beam deflection. In: *Eur. Phys. J. E* 38 (2015), April, Nr. 4, 1–8. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2015-15024-5>. – DOI 10.1140/epje/i2015-15024-5. – ISSN 1292-8941, 1292-895X
- [57] SECHENYH, Vitaliy V. ; LEGROS, Jean-Claude ; SHEVTSOVA, Valentina: Experimental and predicted refractive index properties in ternary mixtures of associated liquids. In: *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011), November, Nr. 11, 1700–1707. <http://dx.doi.org/16/j.jct.2011.05.034>. – DOI 16/j.jct.2011.05.034. – ISSN 0021-9614
- [58] LORENTZ, H. A.: *The Theory of Electrons*. New York : Dover, 1952
- [59] LOOYENGA, H.: Dielectric constants of homogeneous mixture. In: *Mol. Phys.* 9 (1965), Januar, Nr. 6, 501–511. <http://dx.doi.org/10.1080/00268976500100671>. – DOI 10.1080/00268976500100671. – ISSN 0026-8976
- [60] CROCCOLO, Fabrizio ; ARNAUD, Marc-Alexandre ; BÉGUÉ, Didier ; BATALLER, Henri: Concentration dependent refractive index of a binary mixture at high pressure. In: *J. Chem. Phys.* 135 (2011), Juli, Nr. 3, 034901–034901-9.

- <http://dx.doi.org/doi:10.1063/1.3610368>. – DOI doi:10.1063/1.3610368. – ISSN 00219606
- [61] SCHWARZ, H. R. ; KÖCKLER, N.: *Numerische Mathematik*. 6. Teubner, 2006. – ISBN 3-8351-0114-5
- [62] SHEVTSOVA, V. ; SECHENYH, V. ; NEPOMNYASHCHY, A. ; LEGROS, J.C.: Analysis of the application of optical two-wavelength techniques to measurement of the Soret coefficients in ternary mixtures. In: *Philos. Mag.* 91 (2011), Nr. 26, 3498–3518. <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2011.586376>. – DOI 10.1080/14786435.2011.586376. – ISSN 1478-6435
- [63] MIALDUN, A. ; SHEVTSOVA, V.: Measurement of the Soret and diffusion coefficients for benchmark binary mixtures by means of digital interferometry. In: *J. Chem. Phys.* 134 (2011), Nr. 4, 044524. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3546036>. – DOI 10.1063/1.3546036. – ISSN 00219606
- [64] NAUMANN, Philipp ; MARTIN, Alain ; KRIEGS, Hartmut ; LARRAÑAGA, Miren ; BOU-ALI, M. M. ; WIEGAND, Simone: Development of a Thermogravitational Microcolumn with an Interferometric Contactless Detection System. In: *J. Phys. Chem. B* 116 (2012), November, Nr. 47, 13889–13897. <http://dx.doi.org/10.1021/jp3098473>. – DOI 10.1021/jp3098473. – ISSN 1520-6106
- [65] GEBHARDT, M. ; KÖHLER, W.: What can be learned from optical two-color diffusion and thermodiffusion experiments on ternary fluid mixtures? In: *J. Chem. Phys.* 142 (2015), Februar, Nr. 8, 084506. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4908538>. – DOI 10.1063/1.4908538. – ISSN 0021-9606, 1089-7690
- [66] HAUGEN, Kjetil B. ; FIROOZABADI, Abbas: On the unsteady-state species separation of a binary liquid mixture in a rectangular thermogravitational column. In: *J. Chem. Phys.* 124 (2006), Nr. 5, 054502. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2150431>. – DOI 10.1063/1.2150431. – ISSN 00219606
- [67] MIALDUN, A. ; SHEVTSOVA, V. M.: Development of optical digital interferometry technique for measurement of thermodiffusion coefficients. In: *Int. J. Heat Mass Trans.* 51 (2008), Juni, Nr. 11-12, 3164–3178. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.08.020>. – DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.08.020. – ISSN 0017-9310
- [68] MIALDUN, Alexander ; SHEVTSOVA, Valentina: Digital interferometry as a powerful tool to study the thermodiffusion effect. In: *CR Mécanique* 339 (2011), Mai, Nr. 5, 362–368. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crme.2011.04.001>. – DOI 10.1016/j.crme.2011.04.001. – ISSN 1631-0721

-
- [69] PUTNAM, Shawn A. ; CAHILL, David G.: Micron-scale apparatus for measurements of thermodiffusion in liquids. In: *Rev. Sci. Instrum.* 75 (2004), Juli, Nr. 7, 2368–2372. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1765761>. – DOI 10.1063/1.1765761. – ISSN 0034–6748, 1089–7623
- [70] RUSCONI, Roberto ; ISA, Lucio ; PIAZZA, Roberto: Thermal-lensing measurement of particle thermophoresis in aqueous dispersions. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 21 (2004), Nr. 3, 605–616. <http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.21.000605>. – DOI 10.1364/JOSAB.21.000605
- [71] WIEGAND, Simone: Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions. In: *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004), März, Nr. 10, R357. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/16/10/R02>. – DOI 10.1088/0953-8984/16/10/R02. – ISSN 0953–8984
- [72] HARTUNG, M. ; KÖHLER, W.: Optical cell with periodic resistive heating for the measurement of heat, mass, and thermal diffusions in liquid mixtures. In: *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007), August, Nr. 8, 084901. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2764371>. – DOI 10.1063/1.2764371. – ISSN 0034–6748, 1089–7623
- [73] KÖHLER, W. ; ROSSMANITH, P.: Aspects of Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering: Heterodyne Detection, Active Phase Tracking, and Experimental Constraints. In: *J. Phys. Chem.* 99 (1995), Nr. 16, 5838–5847. <http://dx.doi.org/10.1021/j100016a018>. – DOI 10.1021/j100016a018. – ISSN 0022–3654
- [74] SPÄTH, Helmuth: *Algorithmen für multivariable Ausgleichsmodelle*. R. Oldenbourg Verlag GmbH, 1974. – ISBN 3–486–39731–1
- [75] MIALDUN, Aliaksandr ; SHEVTSOVA, Valentina: Communication: New approach for analysis of thermodiffusion coefficients in ternary mixtures. In: *J. Chem. Phys.* 138 (2013), April, Nr. 16, 161102–161102–4. <http://dx.doi.org/doi:10.1063/1.4802987>. – DOI doi:10.1063/1.4802987. – ISSN 00219606
- [76] MAZZONI, S. ; SHEVTSOVA, V. ; MIALDUN, A. ; MELNIKOV, D. ; GAPONENKO, Yu. ; LYUBIMOVA, T. ; SAGHIR, M.Z.: Vibrating liquids in space. In: *Europhysics News* 41 (2010), November, Nr. 6, 14–16. <http://dx.doi.org/10.1051/epn/2010601>. – DOI 10.1051/epn/2010601. – ISSN 0531–7479, 1432–1092
- [77] MIALDUN, A. ; LEGROS, J.-C. ; YASNOU, V. ; SECHENYH, V. ; SHEVTSOVA, V.: Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Measurement of the Soret, diffusion and thermodiffusion coefficients in the ternary mixture THN/IBB/nC12 with 0.8/0.1/0.1 mass fractions in ground and orbital laboratories. In: *Eur. Phys. J. E* 38 (2015), April, Nr. 4, 1–15. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2015-15027-2>. – DOI 10.1140/epje/i2015-15027-2. – ISSN 1292–8941, 1292–895X

- [78] GALAND, Quentin ; VAERENBERGH, Stéfan V.: Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Measurement of diffusion and Soret coefficients of ternary system tetrahydronaphtalene-isobutylbenzene-n-dodecane with mass fractions 80-10-10 at 25°C. In: *Eur. Phys. J. E* 38 (2015), April, Nr. 4, 1–10. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2015-15026-3>. – DOI 10.1140/epje/i2015-15026-3. – ISSN 1292–8941, 1292–895X
- [79] LARRAÑAGA, Miren ; BOU-ALI, M. M. ; MEZQUÍA, David Alonso d. ; REES, D. Andrew S. ; MADARIAGA, Jose A. ; SANTAMARÍA, Carlos ; PLATTEN, Jean K.: Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Determination of Soret coefficients by the thermogravitational and the sliding symmetric tubes techniques. In: *Eur. Phys. J. E* 38 (2015), April, Nr. 4, 1–7. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2015-15028-1>. – DOI 10.1140/epje/i2015-15028-1. – ISSN 1292–8941, 1292–895X
- [80] KHLBYOV, Oleg A. ; RYZHKOV, Ilya I. ; LYUBIMOVA, Tatyana P.: Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Measurement of diffusion and Soret coefficients in 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, isobutylbenzene, and dodecane onboard the ISS. In: *Eur. Phys. J. E* 38 (2015), April, Nr. 4, 1–16. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2015-15029-0>. – DOI 10.1140/epje/i2015-15029-0. – ISSN 1292–8941, 1292–895X
- [81] AHADI, Amirhossein ; SAGHIR, M. Z.: Contribution to the benchmark for ternary mixtures: Transient analysis in microgravity conditions. In: *Eur. Phys. J. E* 38 (2015), April, Nr. 4, 1–10. <http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2015-15025-4>. – DOI 10.1140/epje/i2015-15025-4. – ISSN 1292–8941, 1292–895X
- [82] MEZQUIA, David Alonso d. ; LARRAÑAGA, Miren ; BOU-ALI, M. M. ; MADARIAGA, J. A. ; SANTAMARÍA, Carlos ; PLATTEN, J. K.: Contribution to thermodiffusion coefficient measurements in DCMIX project. In: *Int. J. Therm. Sci.* 92 (2015), Juni, 14–16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.01.013>. – DOI 10.1016/j.ijthermalsci.2015.01.013. – ISSN 1290–0729
- [83] MUTHSAM, Herbert J.: *Lineare Algebra und ihre Anwendungen*. 1. Elsevier GmbH, München, 2006. – ISBN 3–8274–1632–9

Vektor- und Matrixnormen

Hier soll der Zusammenhang von Vektor- und Matrixnormen kurz dargestellt werden. Dabei wird im Wesentlichen der Inhalt von Muthsam in [83] wiedergegeben.

In einem linearen Raum V über $K = \mathbb{R}$ oder $K = \mathbb{C}$ heißt die Abbildung $\|\cdot\| : V \rightarrow \mathbb{R}$ Norm, wenn die folgenden Eigenschaften erfüllt sind:

- i. $\|\mathbf{x}\| \geq 0 \quad \forall \mathbf{x} \in V \text{ und } \|\mathbf{x}\| = 0 \Leftrightarrow \mathbf{x} = 0$
- ii. $\|\lambda \mathbf{x}\| = |\lambda| \|\mathbf{x}\| \quad \forall \lambda \in K, \mathbf{x} \in V$
- iii. $\|\mathbf{x} + \mathbf{y}\| \leq \|\mathbf{x}\| + \|\mathbf{y}\|$

Damit sind verschiedene Definitionen von Normen möglich. Für endlich-dimensionale Räume kann man die so genannten *p-Normen* definieren als

$$\|\mathbf{x}\|_p := \left(\sum_{i=1}^n |x_i|^p \right)^{\frac{1}{p}}, \text{ für } 1 \leq p < \infty$$

und

$$\|\mathbf{x}\|_\infty := \max_{i=1, \dots, n} |x_i|, \text{ für } p = \infty.$$

Letzteres wird auch *Maximumsnorm* genannt. Als weitere Beispiele sollen hier die *1-Norm* (Betragssummennorm) und die *2-Norm* (euklidische Norm) aufgeführt werden, da sie im folgenden noch benötigt werden:

$$\begin{aligned} \|\mathbf{x}\|_1 &:= \sum_{i=1}^n |x_i| \\ \|\mathbf{x}\|_2 &:= \sqrt{\sum_{i=1}^n |x_i|^2}. \end{aligned}$$

Es stellt sich nun die Frage wie man eine Norm für lineare Abbildungen definiert. Sei nun \mathfrak{L} die Menge aller linearen Abbildungen von V nach W (mit $\dim V = n$ und $\dim W = m$). Gesucht sind also Normen in \mathfrak{L} die ein Maß für die Wirkung der Abbildungen darstellen und mit den Normen in den Grundräumen V und W zusammenhängen. Wenn $\underline{\mathbf{A}} \in \mathfrak{L}$ eine lineare Abbildung und $\mathbf{e} \in V$ ein normierter Vektor darstellt, so kann man die *induziert* oder *lub-Norm* definieren

$$\|\underline{\mathbf{A}}\| = \text{lub}(\underline{\mathbf{A}}) := \sup_{\mathbf{e} \in S} \|\underline{\mathbf{A}}\mathbf{e}\|$$

wobei S die Einheitssphäre in V bezeichnet.

Sind V und W endlich-dimensionale lineare Räume, so hat die induzierte Norm folgende Eigenschaften:

- i. die induzierte Norm ist wohl definiert, d.h. $\|\underline{\underline{\mathbf{A}}}\| < \infty \quad \forall \underline{\underline{\mathbf{A}}} \in \mathfrak{L}$, und es ist sogar

$$\|\underline{\underline{\mathbf{A}}}\| := \max_{\mathbf{e} \in S} \|\underline{\underline{\mathbf{A}}}\mathbf{e}\|$$

- ii. die induzierte Norm ist in der Tat eine Norm

- iii. es gilt $\|\underline{\underline{\mathbf{A}}}\mathbf{x}\| \leq \|\underline{\underline{\mathbf{A}}}\| \|\mathbf{x}\| \quad \forall \mathbf{x} \in V$

- iv. gilt für ein $\underline{\underline{\mathbf{A}}} \in \mathfrak{L}$ und ein $c \in \mathbb{R}$ die Beziehung $\|\underline{\underline{\mathbf{A}}}\mathbf{x}\| \leq c \|\mathbf{x}\| \quad \forall \mathbf{x} \in V$, so ist $\|\underline{\underline{\mathbf{A}}}\| \leq c$.

Eine Norm über $\mathfrak{L}(V, V)$ heißt *verträglich* mit der Norm im Grundraum V wenn gilt

$$\|\underline{\underline{\mathbf{A}}}\mathbf{x}\|_V \leq \|\underline{\underline{\mathbf{A}}}\|_{\mathfrak{L}} \|\mathbf{x}\|_V$$

und *submultiplikativ* wenn gilt

$$\|\underline{\underline{\mathbf{A}}} \circ \underline{\underline{\mathbf{B}}}\| \leq \|\underline{\underline{\mathbf{A}}}\| \|\underline{\underline{\mathbf{B}}}\| \quad \forall \underline{\underline{\mathbf{A}}}, \underline{\underline{\mathbf{B}}}.$$

Eine von einem Vektorraum induzierte Matrixnorm ist also mit der Norm im Grundraum verträglich. Es ist also sinnvoll im Bezug auf die Kondition einer Matrix eine induzierte Matrixnorm zu verwenden. Im folgenden sind drei Matrixnormen aufgeführt, wobei der Index sich auf die Norm im Grundraum bezieht:

- i. *Spaltensummennorm* wird von der 1-Norm induziert

$$\|\underline{\underline{\mathbf{A}}}\|_1 := \max_k \sum_j |a_{jk}|$$

- ii. *Spektral- oder Hilbert'sche Norm* wird von der 2-Norm induziert

$$\|\underline{\underline{\mathbf{A}}}\|_2 := \sqrt{\hat{B}_{\max}}$$

wobei \hat{B}_{\max} der größte Eigenwert des Produktes $\underline{\underline{\mathbf{B}}} = \underline{\underline{\mathbf{A}}}^* \underline{\underline{\mathbf{A}}}$ ist und $\underline{\underline{\mathbf{A}}}^*$ die zu $\underline{\underline{\mathbf{A}}}$ adjungierte Matrix darstellt

- iii. *Zeilensummennorm* induziert durch die Maximumsnorm

$$\|\underline{\underline{\mathbf{A}}}\|_{\infty} := \max_j \sum_k |a_{jk}|$$

Lösen der dimensionslosen Diffusionsgleichung

Hier soll kurz der Lösungsweg der dimensionslosen Diffusionsgleichung wie sie in Kapitel 4.4.1 beschrieben wird skizziert werden. Dies wurde von Haugen und Firoozabadi in [66] dargestellt. Der Einfachheit halber wird nur eine transformierte Konzentration C betrachtet und der Index weggelassen, da für die zweite Konzentration die selbe Lösung gilt und sie sich nur in den verwendeten Eigenwerten \hat{D} der Diffusionsmatrix unterscheiden.

Für die transformierte Variable C gilt zusammen mit dem Eigenwert \hat{D} der Diffusionsmatrix

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \hat{D} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{B.1})$$

mit der Anfangsbedingung

$$C = C_0, \quad t = 0, \quad -\frac{h}{2} \leq z \leq \frac{h}{2} \quad (\text{B.2})$$

wobei die Nullposition in der Mitte der Diffusionszelle liegt und h die Höhe des Probenvolumens ist. Zusätzlich muss die Randwertbedingung des verschwindenden Flusses an den Platten erfüllt werden. Diese folgt aus

$$0 = \vec{j} = \hat{D} \nabla C + D'_T \nabla T \quad (\text{B.3})$$

mit dem Thermodiffusionskoeffizienten D'_T und man erhält, da der Temperaturgradient linear ist,

$$\frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{D'_T}{\hat{D}} \frac{\delta T}{h} \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\delta C_\infty}{h}, \quad t \geq 0, \quad z = \pm \frac{h}{2}. \quad (\text{B.5})$$

Werden nun die dimensionslosen Variablen

$$\tilde{C} = \frac{C}{\delta C_\infty}, \quad \tilde{z} = \frac{z}{h}, \quad \tilde{t} = \frac{\hat{D}}{h^2} t \quad (\text{B.6})$$

eingeführt, so ist nun die Gleichung

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial \tilde{z}^2} \quad (\text{B.7})$$

mit der Anfangsbedingung

$$\tilde{C} = \tilde{C}_0, \quad \tilde{t} = 0, \quad -\frac{1}{2} \leq \tilde{z} \leq \frac{1}{2} \quad (\text{B.8})$$

und den Randwertbedingungen

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{z}} = 1, \quad \tilde{t} \geq 0, \quad \tilde{z} = \pm \frac{1}{2} \quad (\text{B.9})$$

zu lösen. Betrachtet man nun auch die Separation im stationären Zustand, so folgt aus der dimensionsbehafteten Gleichung für die transformierte Konzentration für $t \rightarrow \infty$

$$C_\infty = C_0 + \frac{\delta C_\infty}{h} z \quad (\text{B.10})$$

die Gleichung in dimensionslosen Größen

$$\tilde{C}_\infty = \tilde{C}_0 + \tilde{z}, \quad \tilde{t} \rightarrow \infty, \quad -\frac{1}{2} \leq \tilde{z} \leq \frac{1}{2}. \quad (\text{B.11})$$

Für den weiteren Lösungsweg ist es einfacher die Funktion

$$\tilde{C}' = \tilde{C} - \tilde{C}_\infty \quad (\text{B.12})$$

zu verwenden, sie ändert die Gleichung (B.1) nicht, jedoch müssen die Anfangsbedingung und Randwertbedingungen umgeformt werden

$$\tilde{C}' = \tilde{C}'_0 = -\tilde{z}, \quad \tilde{t} = 0, \quad -\frac{1}{2} \leq \tilde{z} \leq \frac{1}{2} \quad (\text{B.13})$$

$$\frac{\partial \tilde{C}'}{\partial \tilde{z}} = 0, \quad \tilde{t} \geq 0, \quad \tilde{z} = \pm \frac{1}{2} \quad (\text{B.14})$$

und die Bedingung für den stationären Zustand wird zu

$$\tilde{C}' = 0, \quad \tilde{t} \rightarrow \infty, \quad -\frac{1}{2} \leq \tilde{z} \leq \frac{1}{2}. \quad (\text{B.15})$$

Das Randwertproblem kann mit der Methode der Spiegelladung gelöst werden, die Anfangsbedingung wird an den zwei begrenzenden Platten gespiegelt

$$\tilde{C}'_0 = -(-1)^n \tilde{z} + (-1)^n n, \quad n - \frac{1}{2} < \tilde{z} < n + \frac{1}{2}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{B.16})$$

Dies hat jedoch zur Folge, dass \tilde{C}'_0 unstetig ist und daher an den Rändern nicht gut definiert ist. Aus Symmetriegründen kann man jedoch schließen, dass die Ableitung an den Rändern verschwindet, es gilt also

$$\frac{\partial \tilde{C}'_0}{\partial \tilde{z}} = 0, \quad \tilde{z} = \pm \frac{1}{2}. \quad (\text{B.17})$$

Die Anfangsbedingung für \tilde{C}' kann dann als Integral über eine δ -Funktion ausgedrückt werden

$$\tilde{C}'_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{C}'_0(\tilde{z}_0) \delta(\tilde{z} - \tilde{z}_0) d\tilde{z}_0. \quad (\text{B.18})$$

Nun geht man wie folgt vor:

1. Man wende eine Fourier-Transformation auf Gleichung (B.7) und die Anfangsbedingung $\tilde{C}'_0 = \delta(\tilde{z} - \tilde{z}_0)$ an

$$\frac{\partial \tilde{C}'^*}{\partial \tilde{t}} = -k^2 \tilde{C}'^* \quad (\text{B.19})$$

$$\tilde{C}'^*_0 = e^{-ik\tilde{z}_0}, \quad \tilde{t} = 0 \quad (\text{B.20})$$

dabei markiert * die Fourier transformierte Größe.

2. Nun löst man das Anfangswertproblem

$$\tilde{C}'^* = e^{-k^2 \tilde{t} - ik\tilde{z}_0}. \quad (\text{B.21})$$

3. Bilde nun die Rücktransformation von \tilde{C}'^*

$$\tilde{C}' = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tilde{t}}} e^{-\frac{(\tilde{z}-\tilde{z}_0)^2}{4\tilde{t}}}. \quad (\text{B.22})$$

4. Man wende nun Gleichung (B.18) an um die Lösungen zu summieren

$$\tilde{C}' = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tilde{t}}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{C}'_0(\tilde{z}_0) e^{-\frac{(\tilde{z}-\tilde{z}_0)^2}{4\tilde{t}}} d\tilde{z}_0. \quad (\text{B.23})$$

Die Bedingung des stationären Zustandes $\tilde{C}' \rightarrow 0$ für $\tilde{t} \rightarrow \infty$ wurde bisher noch nicht in dem Lösungsweg berücksichtigt, solange aber \tilde{C}'_0 antisymmetrisch um $\tilde{z} = 0$ ist, ist diese Bedingung automatisch erfüllt. Die vollständige Lösung erhält man durch lösen der Gleichung (B.23) mit der Gleichung (B.16) für \tilde{C}'_0 .

Somit folgt als dimensionslose Lösung für die Konzentration bzw. deren Änderung als Funktion von Ort und Zeit:

$$\begin{aligned} \tilde{C} - \tilde{C}_0 = & \tilde{z} + \frac{1}{2} \sum_{n=-N}^N (-1)^n (\tilde{z} - n) \left[\text{erf} \left(\frac{2\tilde{z} - (2n+1)}{4\sqrt{\tilde{t}}} \right) - \text{erf} \left(\frac{2\tilde{z} - (2n-1)}{4\sqrt{\tilde{t}}} \right) \right] \\ & + \sqrt{\frac{\tilde{t}}{\pi}} \sum_{n=-N}^N (-1)^n \left[\exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - (2n+1))^2}{16\tilde{t}} \right) - \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - (2n-1))^2}{16\tilde{t}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

Hiervon muss nun noch der Gradient gebildet werden und man erhält

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial \tilde{z}} = & 1 + \frac{1}{2} \sum_{n=-N}^N (-1)^n \left[\operatorname{erf} \left(\frac{2\tilde{z} - 2n - 1}{4\sqrt{\tilde{t}}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{2\tilde{z} - 2n + 1}{4\sqrt{\tilde{t}}} \right) \right] \\ & + \sum_{n=-N}^N (-1)^n \frac{1}{4\sqrt{\pi\tilde{t}}} \left[\exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - 2n + 1)^2}{16\tilde{t}} \right) + \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - 2n - 1)^2}{16\tilde{t}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

Unter der Annahme der unendlichen Summe, d.h. $N \rightarrow \infty$ fällt auch die letzte Zeile weg, da sich die Terme Schritt für Schritt aufheben. Dies soll an dem Beispiel bis $N = 2$ kurz gezeigt werden. Betrachtet man nur die letzte Summe so erhält man:

$$\begin{aligned} & \sum_{n=-N}^N (-1)^n \frac{1}{4\sqrt{\pi\tilde{t}}} \left[\exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - 2n + 1)^2}{16\tilde{t}} \right) + \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - 2n - 1)^2}{16\tilde{t}} \right) \right] = \\ = & \frac{1}{4\sqrt{\pi\tilde{t}}} \left[\underbrace{\dots + \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} + 5)^2}{16\tilde{t}} \right) + \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} + 3)^2}{16\tilde{t}} \right)}_{n=-2} \right. \\ & \underbrace{- \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} + 3)^2}{16\tilde{t}} \right) - \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} + 1)^2}{16\tilde{t}} \right)}_{n=-1} \\ & \underbrace{+ \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} + 1)^2}{16\tilde{t}} \right) + \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - 1)^2}{16\tilde{t}} \right)}_{n=0} \\ & \underbrace{- \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - 1)^2}{16\tilde{t}} \right) - \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - 3)^2}{16\tilde{t}} \right)}_{n=1} \\ & \left. \underbrace{+ \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - 3)^2}{16\tilde{t}} \right) + \exp \left(-\frac{(2\tilde{z} - 5)^2}{16\tilde{t}} \right) - \dots}_{n=2} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

und man sieht wie sich die Terme gegenseitig aufheben.

Anhang

Messdaten C

C.1 Brechungsindizes

Tabelle C.1: Gemessene Brechungsindizes bei $T = 20^\circ\text{C}$

nC12	IBB	THN	405 nm	437 nm	488 nm	532 nm	589 nm	633 nm	684 nm
1.00	0	0	1.4349	1.4314	1.4274	1.4247	1.4223	1.4207	1.4194
0.90	0.10	0	1.4414	1.4376	1.4333	1.4304	1.4277	1.4261	1.4247
0.80	0.20	0	1.4480	1.4439	1.4392	1.4361	1.4333	1.4315	1.4301
0.70	0.30	0	1.4548	1.4504	1.4454	1.4421	1.4390	1.4372	1.4356
0.60	0.40	0	1.4620	1.4573	1.4519	1.4483	1.4451	1.4431	1.4414
0.50	0.50	0	1.4694	1.4643	1.4585	1.4548	1.4513	1.4492	1.4474
0.40	0.60	0	1.4772	1.4717	1.4655	1.4615	1.4578	1.4556	1.4537
0.30	0.70	0	1.4853	1.4794	1.4728	1.4685	1.4646	1.4623	1.4603
0.20	0.80	0	1.4936	1.4873	1.4803	1.4758	1.4716	1.4692	1.4670
0.10	0.90	0	1.5026	1.4958	1.4883	1.4836	1.4792	1.4766	1.4743
0	1.00	0	1.5117	1.5046	1.4966	1.4916	1.4870	1.4842	1.4818
0	0.90	0.10	1.5172	1.5100	1.5019	1.4967	1.4920	1.4893	1.4868
0	0.80	0.20	1.5229	1.5155	1.5073	1.5021	1.4973	1.4945	1.4920
0	0.70	0.30	1.5286	1.5211	1.5127	1.5074	1.5025	1.4997	1.4972
0	0.60	0.40	1.5345	1.5268	1.5182	1.5128	1.5079	1.5050	1.5024
0	0.50	0.50	1.5404	1.5326	1.5239	1.5184	1.5134	1.5105	1.5078
0	0.40	0.60	1.5466	1.5386	1.5297	1.5242	1.5191	1.5161	1.5134
0	0.30	0.70	1.5526	1.5444	1.5354	1.5297	1.5246	1.5215	1.5188
0	0.20	0.80	1.5589	1.5506	1.5414	1.5357	1.5304	1.5273	1.5246
0	0.10	0.90	1.5651	1.5566	1.5473	1.5415	1.5361	1.5330	1.5302
0	0	1.00	1.5716	1.5630	1.5535	1.5476	1.5421	1.5389	1.5361
0.10	0	0.90	1.5540	1.5460	1.5373	1.5317	1.5267	1.5237	1.5211
0.20	0	0.80	1.5374	1.5301	1.5220	1.5169	1.5122	1.5095	1.5070
0.30	0	0.70	1.5219	1.5152	1.5077	1.5030	1.4986	1.4960	1.4938
0.40	0	0.60	1.5074	1.5012	1.4943	1.4900	1.4859	1.4835	1.4814
0.50	0	0.50	1.4935	1.4879	1.4816	1.4775	1.4738	1.4716	1.4696

Tabelle C.1: Gemessene Brechungsindizes bei $T = 20^\circ\text{C}$

nC12	IBB	THN	405 nm	437 nm	488 nm	532 nm	589 nm	633 nm	684 nm
0.60	0	0.40	1.4806	1.4754	1.4696	1.4659	1.4625	1.4604	1.4586
0.70	0	0.30	1.4683	1.4635	1.4582	1.4548	1.4516	1.4497	1.4480
0.80	0	0.20	1.4566	1.4523	1.4475	1.4443	1.4414	1.4396	1.4380
0.90	0	0.10	1.4456	1.4418	1.4373	1.4344	1.4317	1.4301	1.4286
0.10	0.10	0.80	1.5479	1.5401	1.5315	1.5260	1.5211	1.5181	1.5155
0.10	0.20	0.70	1.5417	1.5341	1.5256	1.5203	1.5154	1.5126	1.5100
0.10	0.30	0.60	1.5361	1.5285	1.5202	1.5150	1.5102	1.5073	1.5048
0.10	0.40	0.50	1.5301	1.5228	1.5146	1.5094	1.5047	1.5019	1.4994
0.10	0.60	0.30	1.5188	1.5117	1.5038	1.4988	1.4942	1.4915	1.4891
0.10	0.50	0.40	1.5245	1.5173	1.5093	1.5042	1.4995	1.4968	1.4944
0.10	0.70	0.20	1.5132	1.5063	1.4986	1.4936	1.4891	1.4865	1.4841
0.10	0.80	0.10	1.5080	1.5011	1.4935	1.4887	1.4842	1.4816	1.4793
0.20	0.70	0.10	1.4990	1.4926	1.4854	1.4808	1.4766	1.4741	1.4719
0.20	0.60	0.20	1.5042	1.4977	1.4904	1.4857	1.4815	1.4790	1.4767
0.20	0.50	0.30	1.5093	1.5027	1.4953	1.4906	1.4863	1.4837	1.4815
0.20	0.40	0.40	1.5149	1.5082	1.5007	1.4959	1.4915	1.4889	1.4865
0.20	0.30	0.50	1.5206	1.5137	1.5060	1.5011	1.4967	1.4940	1.4917
0.20	0.20	0.60	1.5257	1.5186	1.5108	1.5059	1.5014	1.4987	1.4963
0.20	0.10	0.70	1.5316	1.5245	1.5165	1.5115	1.5069	1.5041	1.5017
0.30	0.10	0.60	1.5165	1.5100	1.5026	1.4980	1.4937	1.4911	1.4889
0.30	0.20	0.50	1.5109	1.5045	1.4973	1.4927	1.4885	1.4860	1.4838
0.30	0.30	0.40	1.5059	1.4995	1.4924	1.4879	1.4838	1.4813	1.4791
0.33	0.33	0.33	1.4994	1.4933	1.4865	1.4821	1.4780	1.4757	1.4735
0.30	0.40	0.30	1.5005	1.4943	1.4873	1.4829	1.4788	1.4764	1.4742
0.30	0.50	0.20	1.4955	1.4894	1.4825	1.4782	1.4741	1.4717	1.4696
0.30	0.60	0.10	1.4903	1.4844	1.4776	1.4733	1.4694	1.4670	1.4649

Tabelle C.1: Gemessene Brechungsindizes bei $T = 20^\circ\text{C}$

nC12	IBB	THN	405 nm	437 nm	488 nm	532 nm	589 nm	633 nm	684 nm
0.40	0.10	0.50	1.5021	1.4960	1.4893	1.4850	1.4810	1.4786	1.4766
0.40	0.20	0.40	1.4970	1.4911	1.4845	1.4802	1.4763	1.4740	1.4720
0.40	0.30	0.30	1.4920	1.4862	1.4797	1.4755	1.4716	1.4693	1.4673
0.40	0.40	0.20	1.4870	1.4813	1.4749	1.4708	1.4670	1.4647	1.4627
0.40	0.50	0.10	1.4821	1.4765	1.4702	1.4662	1.4624	1.4602	1.4583
0.50	0.10	0.40	1.4886	1.4831	1.4768	1.4728	1.4692	1.4670	1.4651
0.50	0.20	0.30	1.4839	1.4785	1.4724	1.4684	1.4648	1.4626	1.4607
0.50	0.30	0.20	1.4788	1.4735	1.4675	1.4636	1.4601	1.4579	1.4561
0.50	0.40	0.10	1.4741	1.4688	1.4629	1.4591	1.4556	1.4535	1.4516
0.60	0.10	0.30	1.4759	1.4708	1.4651	1.4614	1.4580	1.4560	1.4542
0.60	0.20	0.20	1.4714	1.4664	1.4608	1.4572	1.4538	1.4518	1.4501
0.60	0.30	0.10	1.4666	1.4617	1.4562	1.4526	1.4493	1.4473	1.4456
0.70	0.10	0.20	1.4639	1.4592	1.4540	1.4506	1.4475	1.4456	1.4439
0.70	0.20	0.10	1.4596	1.4550	1.4499	1.4465	1.4434	1.4415	1.4399
0.80	0.10	0.10	1.4523	1.4481	1.4434	1.4402	1.4373	1.4356	1.4340

C.2 Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindizes

Tabelle C.2: Die gemessenen Koeffizienten d_0 und d_1 für die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex gemäß $(\partial n_k / \partial T)_{p,c} = d_0 + d_1 T$ für die Wellenlängen 405 nm und 633 nm. Gültiger Temperaturbereich 20 °C bis 30 °C.

nC12	IBB	THN	405 nm		633 nm	
			d_0 in 10^{-4} K^{-1}	d_1 in 10^{-8} K^{-2}	d_0 in 10^{-4} K^{-1}	d_1 in 10^{-8} K^{-2}
0.10	0.90	0	−5.04	−9.82	−4.80	−8.85
0.30	0.70	0	−4.85	−11.07	−4.64	−11.48
0.50	0.50	0	−4.68	−19.15	−4.51	−15.42
0.70	0.30	0	−4.60	−1.33	−4.41	−11.70
0.90	0.10	0	−4.49	−6.73	−4.34	−9.10
0.10	0	0.90	−4.86	−0.40	−4.61	0.74
0.30	0	0.70	−4.72	−5.15	−4.50	−4.39
0.50	0	0.50	−4.60	−8.48	−4.41	−10.15
0.70	0	0.30	−4.52	−10.43	−4.36	−10.78
0.90	0	0.10	−4.46	−8.61	−4.33	−6.80
0	0.10	0.90	−4.97	3.31	−4.69	1.14
0	0.30	0.70	−5.00	1.11	−4.74	1.48
0	0.50	0.50	−5.04	−1.34	−4.77	−1.45
0	0.70	0.30	−5.08	−4.46	−4.82	−3.01
0	0.90	0.10	−5.13	−5.71	−4.87	−3.88
0.10	0.10	0.80	−4.87	−3.28	−4.62	−2.18
0.10	0.30	0.60	−4.91	−3.73	−4.67	−2.33
0.10	0.60	0.30	−4.99	0.94	−4.74	−2.66
0.10	0.80	0.10	−5.02	−7.62	−4.78	−6.34
0.20	0.40	0.40	−4.87	−2.91	−4.63	−4.87
0.30	0.10	0.60	−4.72	−11.05	−4.52	−5.64
0.30	0.60	0.10	−4.86	−2.20	−4.61	−11.95
0.33	0.33	0.33	−4.75	−11.18	−4.54	−10.51

Tabelle C.2: Die gemessenen Koeffizienten d_0 und d_1 für die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex gemäß $(\partial n_k / \partial T)_{p,c} = d_0 + d_1 T$ für die Wellenlängen 405 nm und 633 nm. Gültiger Temperaturbereich 20 °C bis 30 °C.

nC12	IBB	THN	405 nm		633 nm	
			d_0 in 10^{-4} K^{-1}	d_1 in 10^{-8} K^{-2}	d_0 in 10^{-4} K^{-1}	d_1 in 10^{-8} K^{-2}
0.40	0.20	0.40	-4.67	-17.87	-4.49	-10.73
0.40	0.40	0.20	-4.72	-13.73	-4.53	-10.82
0.60	0.10	0.30	-4.57	-12.38	-4.40	-10.59
0.60	0.30	0.10	-4.60	-13.27	-4.44	-13.48
0.80	0.10	0.10	-4.50	-12.26	-4.36	-8.96
1.00	0	0	-4.44	-7.23	-4.32	-2.71
0	1.00	0	-5.13	-12.15	-4.89	-5.42
0	0	1.00	-4.95	4.70	-4.69	4.30

C.3 Dichten

Tabelle C.3: Gemessene Dichten ρ in Abhängigkeit der Temperatur. Die Reinsubstanzen und binären Mischungen wurden mit dem Gerät DMA 4100 (Anton Paar) gemessen, die ternären mit dem Gerät DSA 5000 M. Darauf beruht der Unterschied in der Stellenangabe.

			ρ in g cm ⁻³			
nC12	IBB	THN	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
0.10	0.90	0	0.8488	0.8448	0.8408	0.8368
0.30	0.70	0	0.8254	0.8215	0.8176	0.8137
0.50	0.50	0	0.8037	0.7999	0.7961	0.7923
0.70	0.30	0	0.7836	0.7798	0.7761	0.7724
0.90	0.10	0	0.7649	0.7613	0.7576	0.7540
0.10	0	0.90	0.9493	0.9454	0.9415	0.9375
0.30	0	0.70	0.8984	0.8946	0.8908	0.8870
0.50	0	0.50	0.8525	0.8487	0.8450	0.8412
0.70	0	0.30	0.8112	0.8075	0.8038	0.8001
0.90	0	0.10	0.7736	0.7700	0.7663	0.7627
0	0.10	0.90	0.9646	0.9606	0.9566	0.9527
0	0.30	0.70	0.9402	0.9362	0.9322	0.9282
0	0.50	0.50	0.9167	0.9127	0.9087	0.9047
0	0.70	0.30	0.8940	0.8900	0.8859	0.8819
0	0.90	0.10	0.8721	0.8680	0.8640	0.8599
0.10	0.10	0.80	0.937 488	0.933 576	0.929 658	0.925 739
0.10	0.30	0.60	0.914 230	0.910 304	0.906 371	0.902 433
0.10	0.60	0.30	0.880 558	0.876 598	0.872 629	0.868 657
0.10	0.80	0.10	0.859 215	0.855 230	0.851 236	0.847 237
0.20	0.40	0.40	0.878 815	0.874 923	0.871 023	0.867 115
0.30	0.10	0.60	0.887 345	0.883 521	0.879 688	0.875 853
0.30	0.60	0.10	0.835 301	0.831 428	0.827 546	0.823 657
0.33	0.33	0.33	0.855 209	0.851 378	0.847 534	0.843 687

Tabelle C.3: Gemessene Dichten ρ in Abhängigkeit der Temperatur. Die Reinsubstanzen und binären Mischungen wurden mit dem Gerät DMA 4100 (Anton Paar) gemessen, die ternären mit dem Gerät DSA 5000 M. Darauf beruht der Unterschied in der Stellenangabe.

			ρ in g cm ⁻³			
nC12	IBB	THN	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
0.40	0.20	0.40	0.854 103	0.850 308	0.846 503	0.842 694
0.40	0.40	0.20	0.833 975	0.830 165	0.826 342	0.822 510
0.60	0.10	0.30	0.821 680	0.817 959	0.814 228	0.810 490
0.60	0.30	0.10	0.802 598	0.798 860	0.795 115	0.791 366
0.80	0.10	0.10	0.782 995	0.779 331	0.775 656	0.771 975
1.00	0	0	0.7560	0.7524	0.7488	0.7451
0	1.00	0	0.8612	0.8571	0.8531	0.8490
0	0	1.00	0.9771	0.9732	0.9692	0.9652

Tabelle C.4: Gemessene Dichten ρ in Abhängigkeit der Temperatur. Die Reinsubstanzen und binären Mischungen wurden mit dem Gerät DMA 4100 (Anton Paar) gemessen, die ternären mit dem Gerät DSA 5000 M. Darauf beruht der Unterschied in der Stellenangabe.

			ρ in g cm ⁻³			
nC12	IBB	THN	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C
0.10	0.90	0	0.8328	0.8287	0.8247	0.8206
0.30	0.70	0	0.8098	0.8058	0.8019	0.7980
0.50	0.50	0	0.7885	0.7847	0.7808	0.7770
0.70	0.30	0	0.7687	0.7649	0.7612	0.7574
0.90	0.10	0	0.7503	0.7466	0.7429	0.7393
0.10	0	0.90	0.9336	0.9297	0.9258	0.9219
0.30	0	0.70	0.8831	0.8793	0.8754	0.8716
0.50	0	0.50	0.8374	0.8337	0.8299	0.8261
0.70	0	0.30	0.7964	0.7927	0.7890	0.7852
0.90	0	0.10	0.7590	0.7554	0.7517	0.7480
0	0.10	0.90	0.9487	0.9447	0.9408	0.9368
0	0.30	0.70	0.9243	0.9203	0.9163	0.9123
0	0.50	0.50	0.9007	0.8966	0.8926	0.8886
0	0.70	0.30	0.8778	0.8738	0.8698	0.8657
0	0.90	0.10	0.8558	0.8517	0.8477	0.8436
0.10	0.10	0.80	0.921 816	0.917 885	0.913 937	0.909 993
0.10	0.30	0.60	0.898 489	0.894 528	0.890 568	0.886 605
0.10	0.60	0.30	0.864 680	0.860 692	0.856 692	0.852 689
0.10	0.80	0.10	0.843 231	0.839 207	0.835 183	0.831 152
0.20	0.40	0.40	0.863 192	0.859 269	0.855 340	0.851 401
0.30	0.10	0.60	0.872 011	0.868 151	0.864 292	0.860 427
0.30	0.60	0.10	0.819 760	0.815 839	0.811 922	0.807 998
0.33	0.33	0.33	0.839 835	0.835 969	0.832 087	0.828 204

Tabelle C.4: Gemessene Dichten ρ in Abhängigkeit der Temperatur. Die Reinsubstanzen und binären Mischungen wurden mit dem Gerät DMA 4100 (Anton Paar) gemessen, die ternären mit dem Gerät DSA 5000 M. Darauf beruht der Unterschied in der Stellenangabe.

			ρ in g cm ⁻³			
nC12	IBB	THN	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C
0.40	0.20	0.40	0.838 875	0.835 037	0.831 199	0.827 355
0.40	0.40	0.20	0.818 661	0.814 810	0.810 954	0.807 091
0.60	0.10	0.30	0.806 746	0.802 978	0.799 212	0.795 440
0.60	0.30	0.10	0.787 601	0.783 816	0.780 035	0.776 246
0.80	0.10	0.10	0.768 285	0.764 577	0.760 872	0.757 159
1.00	0	0	0.7415	0.7379	0.7342	0.7306
0	1.00	0	0.8449	0.8408	0.8367	0.8326
0	0	1.00	0.9613	0.9573	0.9534	0.9494

Tabelle C.5: Gemessene Dichten ρ in Abhängigkeit der Temperatur. Die Reinsubstanzen und binären Mischungen wurden mit dem Gerät DMA 4100 (Anton Paar) gemessen, die ternären mit dem Gerät DSA 5000 M. Darauf beruht der Unterschied in der Stellenangabe.

nC12	IBB	THN	ρ in g cm ⁻³		
			50 °C	55 °C	60 °C
0.10	0.90	0	0.8166	0.8125	0.8084
0.30	0.70	0	0.7940	0.7901	0.7861
0.50	0.50	0	0.7731	0.7693	0.7654
0.70	0.30	0	0.7537	0.7499	0.7461
0.90	0.10	0	0.7356	0.7319	0.7282
0.10	0	0.90	0.9179	0.9140	0.9101
0.30	0	0.70	0.8677	0.8639	0.8600
0.50	0	0.50	0.8223	0.8185	0.8147
0.70	0	0.30	0.7815	0.7777	0.7740
0.90	0	0.10	0.7443	0.7407	0.7369
0	0.10	0.90	0.9328	0.9288	0.9248
0	0.30	0.70	0.9083	0.9043	0.9002
0	0.50	0.50	0.8846	0.8805	0.8765
0	0.70	0.30	0.8616	0.8576	0.8535
0	0.90	0.10	0.8395	0.8353	0.8312
0.10	0.10	0.80	0.906 043	0.902 087	0.898 121
0.10	0.30	0.60	0.882 635	0.878 656	0.874 667
0.10	0.60	0.30	0.848 679	0.844 660	0.840 633
0.10	0.80	0.10	0.827 112	0.823 065	0.819 007
0.20	0.40	0.40	0.847 457	0.843 502	0.839 540
0.30	0.10	0.60	0.856 551	0.852 669	0.848 779
0.30	0.60	0.10	0.804 065	0.800 123	0.796 167
0.33	0.33	0.33	0.824 316	0.820 418	0.816 509

Tabelle C.5: Gemessene Dichten ρ in Abhängigkeit der Temperatur. Die Reinsubstanzen und binären Mischungen wurden mit dem Gerät DMA 4100 (Anton Paar) gemessen, die ternären mit dem Gerät DSA 5000 M. Darauf beruht der Unterschied in der Stellenangabe.

nC12	IBB	THN	ρ in g cm ⁻³		
			50 °C	55 °C	60 °C
0.40	0.20	0.40	0.823 506	0.819 647	0.815 775
0.40	0.40	0.20	0.803 218	0.799 335	0.795 441
0.60	0.10	0.30	0.791 666	0.787 877	0.784 078
0.60	0.30	0.10	0.772 448	0.768 640	0.764 817
0.80	0.10	0.10	0.753 437	0.749 704	0.745 960
1.00	0	0	0.7269	0.7233	0.7196
0	1.00	0	0.8285	0.8244	0.8203
0	0	1.00	0.9454	0.9414	0.9375

Anhang

Fitkoeffizienten

D

D.1 Zur Beschreibung der Brechungsindizes

Tabelle D.1: Die erhalten Fitkoeffizienten für die Beschreibung des Brechungsindex in Abhängigkeit der Temperatur und der Konzentration der binären Systeme. Die erste Komponente stellt dabei die unabhängige Konzentration c dar. Gültig im Temperaturbereich 20 °C bis 30 °C.

		nC12-IBB		IBB-THN		nC12-THN	
	Einheiten	405 nm	633 nm	405 nm	633 nm	405 nm	633 nm
a_{00}	1	1.5117	1.4842	1.5716	1.5389	1.5716	1.5389
a_{01}	10^{-2}	-9.3623	-7.7931	-6.4582	-5.9293	-18.0726	-15.5816
a_{02}	10^{-2}	1.9345	1.7363	0.4354	0.5039	5.5084	4.7612
a_{03}	10^{-3}	-2.5258	-2.9307	0.3226	-0.4528	-11.0753	-9.9893
a_{10}	10^{-4} K^{-1}	-5.1555	-4.9012	-4.9411	-4.6770	-4.9390	-4.6749
a_{11}	10^{-4} K^{-1}	1.0345	0.8773	-0.1924	-0.1712	0.7898	0.6267
a_{12}	10^{-5} K^{-1}	-3.3854	-3.0234	-0.2580	-0.5492	-3.0669	-2.8262
a_{13}	K^{-1}	0	0	0	0	0	0
a_{20}	10^{-8} K^{-2}	-5.7543	-2.5895	2.1249	1.7656	2.1152	2.5723
a_{21}	10^{-8} K^{-2}	-2.1551	-18.8223	-3.2706	-5.1107	-20.4675	-25.1235
a_{22}	10^{-8} K^{-2}	5.3094	19.4971	-4.0469	0.7953	14.7421	20.7854
a_{23}	K^{-2}	0	0	0	0	0	0

Tabelle D.2: Die erhalten Fitkoeffizienten für die Beschreibung des Brechungsindex der Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{A}}}_0$. Die erste Komponente stellt die unabhängige Konzentration c_1 , die zweite Komponente die unabhängige Konzentration c_2 dar. Gültig im Temperaturbereich 20 °C bis 30 °C. Diese Daten wurden zuerst in [56] veröffentlicht.

	nC12-IBB		IBB-THN		nC12-THN	
	405 nm	633 nm	405 nm	633 nm	405 nm	633 nm
a_{00}	1.5716	1.5389	1.4348	1.4207	1.5117	1.4842
a_{01}	-0.0653	-0.0595	0.1045	0.0906	0.0548	0.0508
a_{02}	0.0058	0.0058	0.0199	0.0173	0.0047	0.0029
a_{03}	-0.0004	-0.0010	0.0124	0.0103	0.0004	0.0010
a_{10}	-0.1815	-0.1561	0.0635	0.0520	-0.0940	-0.0779
a_{11}	0.0362	0.0323	0.0274	0.0250	-0.0196	-0.0168
a_{12}	-0.0037	-0.0049	0.0252	0.0196	-0.0025	-0.0020
a_{13}	0	0	0	0	0	0
a_{20}	0.0570	0.0482	0.0097	0.0087	0.0208	0.0172
a_{21}	-0.0119	-0.0114	0.0169	0.0130	0.0058	0.0046
a_{22}	0	0	0	0	0	0
a_{23}	0	0	0	0	0	0
a_{30}	-0.0124	-0.0103	0.0037	0.0028	-0.0037	-0.0028
a_{31}	0	0	0	0	0	0
a_{32}	0	0	0	0	0	0
a_{33}	0	0	0	0	0	0

Tabelle D.3: Die erhalten Fitkoeffizienten für die Beschreibung des Brechungsindex der Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{A}}}_1$. Die erste Komponente stellt die unabhängige Konzentration c_1 , die zweite Komponente die unabhängige Konzentration c_2 dar. Gültig im Temperaturbereich 20 °C bis 30 °C. Diese Daten wurden zuerst in [56] veröffentlicht.

	in 10^{-4} K^{-1}					
	nC12-IBB		IBB-THN		nC12-THN	
	405 nm	633 nm	405 nm	633 nm	405 nm	633 nm
a_{00}	-4.939	-4.672	-4.404	-4.283	-5.156	-4.896
a_{01}	-0.193	-0.189	-0.442	-0.312	0.227	0.235
a_{02}	-0.029	-0.042	-0.094	-0.077	-0.011	-0.011
a_{03}	0	0	0	0	0	0
a_{10}	0.806	0.617	-0.639	-0.500	1.030	0.853
a_{11}	0	0	0	0	0	0
a_{12}	0	0	0	0	0	0
a_{13}	0	0	0	0	0	0
a_{20}	-0.327	-0.276	-0.119	-0.120	-0.334	-0.289
a_{21}	0	0	0	0	0	0
a_{22}	0	0	0	0	0	0
a_{23}	0	0	0	0	0	0
a_{30}	0	0	0	0	0	0
a_{31}	0	0	0	0	0	0
a_{32}	0	0	0	0	0	0
a_{33}	0	0	0	0	0	0

Tabelle D.4: Die erhalten Fitkoeffizienten für die Beschreibung des Brechungsindex der Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{A}}}_2$. Die erste Komponente stellt die unabhängige Konzentration c_1 , die zweite Komponente die unabhängige Konzentration c_2 dar. Gültig im Temperaturbereich 20 °C bis 30 °C. Diese Daten wurden zuerst in [56] veröffentlicht.

	in 10^{-7} K^{-2}					
	nC12-IBB		IBB-THN		nC12-THN	
	405 nm	633 nm	405 nm	633 nm	405 nm	633 nm
a_{00}	0.108	0.203	-0.587	-0.544	-0.274	-0.250
a_{01}	0.234	-0.437	-0.225	0.324	0.196	0.537
a_{02}	-0.775	-0.014	1.017	0.408	0.278	-0.102
a_{03}	0	0	0	0	0	0
a_{10}	-2.263	-2.237	0.602	-0.230	-1.475	-1.818
a_{11}	0	0	0	0	0	0
a_{12}	0	0	0	0	0	0
a_{13}	0	0	0	0	0	0
a_{20}	1.867	1.809	-0.446	0.530	1.458	1.843
a_{21}	0	0	0	0	0	0
a_{22}	0	0	0	0	0	0
a_{23}	0	0	0	0	0	0
a_{30}	0	0	0	0	0	0
a_{31}	0	0	0	0	0	0
a_{32}	0	0	0	0	0	0
a_{33}	0	0	0	0	0	0

D.2 Zur Beschreibung der Dichte

Tabelle D.5: Die Fitkoeffizienten der Dichten $\rho(c, \vartheta)$ der binären Systeme. Die erste Komponente beschreibt die unabhängige Konzentration. Gültig im Temperaturbereich 10 °C bis 60 °C. Diese Daten wurden zuerst in [47] veröffentlicht.

	Einheiten	nC12-IBB	IBB/THN	nC12-THN
b_0	kg m^{-3}	853.1	969.2	969.2
b_1	kg m^{-3}	-125.4	-126.6	-283.3
b_2	kg m^{-3}	24.7	11.9	77.1
b_3	kg m^{-3}	-3.6	-1.4	-14.2
b_4	$\text{kg m}^{-3} \text{K}^{-1}$	-0.8	-0.8	-0.8
b_5	$10^{-4} \text{kg m}^{-3} \text{K}^{-2}$	-1.4	-0.8	-1.0
b_6	$10^{-2} \text{kg m}^{-3} \text{K}^{-1}$	12.0	-2.0	8.3
b_7	$10^{-2} \text{kg m}^{-3} \text{K}^{-1}$	-2.9	-0.7	-2.0

Tabelle D.6: Die erhalten Fitkoeffizienten für die Beschreibung der Dichte der Parametermatrix $\underline{\mathbf{B}}_0$. Die erste Komponente beschreibt die unabhängige Konzentration c_1 , die zweite Komponente die unabhängige Konzentration c_2 . Gültig im Temperaturbereich 10 °C bis 60 °C.

	in 10^2kg m^{-3}		
	nC12-IBB	IBB-THN	nC12-THN
b_{00}	9.6881	7.4923	8.5303
b_{01}	-1.2510	1.6335	1.0655
b_{02}	0.0935	0.5623	0.0956
b_{10}	-2.7581	0.8348	-1.2356
b_{11}	0.4524	0.6723	-0.3424
b_{12}	0	0	0
b_{20}	0.5623	0.2035	0.1937
b_{21}	0	0	0.1463
b_{22}	0	0	0

Tabelle D.7: Die erhalten Fitkoeffizienten für die Beschreibung der Dichte der Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{B}}}_1$. Die erste Komponente beschreibt die unabhängige Konzentration c_1 , die zweite Komponente die unabhängige Konzentration c_2 . Gültig im Temperaturbereich 10 °C bis 60 °C.

	in $10^{-1} \text{ kg m}^{-3} \text{ K}^{-1}$		
	nC12-IBB	IBB-THN	nC12-THN
b_{00}	−7.915	−7.252	−8.167
b_{01}	−0.127	−0.391	0.363
b_{02}	−0.125	−0.274	−0.107
b_{10}	0.939	−0.498	1.327
b_{11}	0	−0.666	−0.262
b_{12}	0	0	0
b_{20}	−0.275	−0.413	−0.412
b_{21}	0	0.192	0
b_{22}	0	0	0

Tabelle D.8: Die erhalten Fitkoeffizienten für die Beschreibung der Dichte der Parametermatrix $\underline{\underline{\mathbf{B}}}_2$. Die erste Komponente beschreibt die unabhängige Konzentration c_1 , die zweite Komponente die unabhängige Konzentration c_2 . Gültig im Temperaturbereich 10 °C bis 60 °C.

	in $10^{-4} \text{ kg m}^{-3} \text{ K}^{-2}$		
	nC12-IBB	IBB-THN	nC12-THN
b_{00}	−0.48	−1.23	−0.87
b_{01}	−1.68	−1.28	−1.16
b_{02}	1.29	2.31	1.63
b_{10}	−2.99	−2.27	−3.63
b_{11}	2.35	0	2.31
b_{12}	0	−5.17	0
b_{20}	0	2.58	3.37
b_{21}	0	0	0
b_{22}	0	26.80	0

Anhang

E

Kontrastfaktoren nach Lorentz-Lorenz und Looyenga

E.1 Binäre Kontrastfaktoren

Tabelle E.1: Vergleich der bestimmten, binären Kontrastfaktoren $(\partial n_k / \partial T)_{p,c}$ nach Gleichung (3.4.11) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO) unter Berücksichtigung einer Temperaturabhängigen Polarisierbarkeit. Die erste Komponente der drei Systemen, nC12-IBB, nC12-THN und IBB-THN, stellt die unabhängige Konzentration dar. $T = 25^\circ\text{C}$. Diese Daten wurden zuerst in [47] veröffentlicht.

Massenanteil nC12	405 nm						633 nm					
	IBB			THN			gem.			gem.		
	IBB	THN	gem.	IBB	THN	gem.	IBB	THN	gem.	IBB	THN	gem.
0.10	0.90	0	-5.06	-5.07	-5.07	-4.82	-4.82	-4.83	-4.83	-4.82	-4.82	-4.83
0.30	0.70	0	-4.88	-4.90	-4.91	-4.67	-4.68	-4.69	-4.69	-4.67	-4.67	-4.69
0.50	0.50	0	-4.73	-4.75	-4.76	-4.56	-4.56	-4.57	-4.57	-4.56	-4.56	-4.57
0.70	0.30	0	-4.60	-4.62	-4.63	-4.44	-4.45	-4.46	-4.46	-4.44	-4.44	-4.46
0.90	0.10	0	-4.50	-4.51	-4.51	-4.36	-4.37	-4.37	-4.37	-4.36	-4.36	-4.37
0.10	0	0.90	-4.86	-4.87	-4.88	-4.61	-4.62	-4.63	-4.63	-4.61	-4.61	-4.63
0.30	0	0.70	-4.73	-4.75	-4.77	-4.51	-4.53	-4.54	-4.54	-4.51	-4.51	-4.54
0.50	0	0.50	-4.62	-4.65	-4.67	-4.44	-4.46	-4.47	-4.47	-4.44	-4.44	-4.47
0.70	0	0.30	-4.54	-4.57	-4.58	-4.38	-4.40	-4.41	-4.41	-4.38	-4.38	-4.41
0.90	0	0.10	-4.48	-4.50	-4.51	-4.34	-4.36	-4.36	-4.36	-4.34	-4.34	-4.36
0	0.10	0.90	-4.96	-4.96	-4.96	-4.69	-4.70	-4.70	-4.70	-4.69	-4.69	-4.70
0	0.30	0.70	-5.00	-5.00	-5.00	-4.73	-4.74	-4.74	-4.74	-4.73	-4.73	-4.74
0	0.50	0.50	-5.04	-5.04	-5.04	-4.78	-4.78	-4.78	-4.78	-4.78	-4.78	-4.78
0	0.70	0.30	-5.09	-5.09	-5.09	-4.82	-4.83	-4.83	-4.83	-4.82	-4.82	-4.83
0	0.90	0.10	-5.14	-5.14	-5.14	-4.88	-4.89	-4.89	-4.89	-4.88	-4.88	-4.89
1.00	0	0	-4.46	-4.46	-4.46	-4.33	-4.33	-4.33	-4.33	-4.33	-4.33	-4.33
0	1.00	0	-5.16	-5.17	-5.17	-4.90	-4.92	-4.91	-4.91	-4.90	-4.90	-4.91
0	0	1.00	-4.94	-4.94	-4.94	-4.68	-4.67	-4.67	-4.67	-4.68	-4.68	-4.67

Tabelle E.2: Vergleich der bestimmten, binären Kontrastfaktoren $(\partial n_k / \partial c)_{p,T}$ nach (3.4.10) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO). Die erste Komponente der drei Systemen, nC12-IBB, nC12-THN und IBB-THN, stellt die unabhängige Konzentration dar. $T = 25^\circ\text{C}$. Diese Daten wurden zuerst in [47] veröffentlicht.

Massenanteil				405 nm		633 nm	
				gem.	LL	gem.	LL
nC12	IBB	THN			$(\partial n / \partial c)_{p,T}$		$(\partial n / \partial c)_{p,T}$
0.10	0.90	0		-0.0893	-0.0900	-0.0741	-0.0746
0.30	0.70	0		-0.0823	-0.0823	-0.0680	-0.0683
0.50	0.50	0		-0.0758	-0.0755	-0.0625	-0.0626
0.70	0.30	0		-0.0700	-0.0696	-0.0577	-0.0576
0.90	0.10	0		-0.0647	-0.0644	-0.0536	-0.0532
0.10	0	0.90		-0.1696	-0.1724	-0.1462	-0.1483
0.30	0	0.70		-0.1503	-0.1513	-0.1297	-0.1306
0.50	0	0.50		-0.1337	-0.1334	-0.1155	-0.1155
0.70	0	0.30		-0.1197	-0.1185	-0.1037	-0.1029
0.90	0	0.10		-0.1084	-0.1064	-0.0944	-0.0927
0	0.10	0.90		-0.0638	-0.0646	-0.0584	-0.0587
0	0.30	0.70		-0.0620	-0.0621	-0.0565	-0.0565
0	0.50	0.50		-0.0601	-0.0598	-0.0547	-0.0545
0	0.70	0.30		-0.0581	-0.0578	-0.0530	-0.0527
0	0.90	0.10		-0.0561	-0.0560	-0.0515	-0.0512

E.2 Ternäre Kontrastfaktoren

Tabelle E.3: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n/\partial T)_{p,c_i,c_j}$ für 405 nm nach (3.4.14) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO) unter Berücksichtigung einer temperaturabhängigen Polarisierbarkeit. In der zweiten Zeile gibt jeweils die erste Komponente die unabhängige Konzentration c_1 und die zweite c_2 an. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n/\partial T)_{p,c_1,c_2}/10^{-4} \text{ K}^{-1}$								
nC12	IBB	THN	nC12-IBB			nC12-THN			IBB-THN		
			gem.	LL	LO	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.10	0.90	0	-5.06	-5.07	-5.08	-5.06	-5.07	-5.08	-5.08	-5.07	-5.07
0.30	0.70	0	-4.88	-4.89	-4.91	-4.88	-4.89	-4.90	-4.91	-4.89	-4.90
0.50	0.50	0	-4.73	-4.74	-4.76	-4.73	-4.74	-4.75	-4.76	-4.74	-4.75
0.70	0.30	0	-4.60	-4.62	-4.63	-4.60	-4.61	-4.62	-4.61	-4.61	-4.62
0.90	0.10	0	-4.50	-4.51	-4.52	-4.50	-4.51	-4.52	-4.47	-4.51	-4.52
0.10	0	0.90	-4.86	-4.88	-4.88	-4.86	-4.87	-4.88	-4.88	-4.87	-4.88
0.30	0	0.70	-4.73	-4.75	-4.77	-4.73	-4.75	-4.77	-4.76	-4.75	-4.77
0.50	0	0.50	-4.62	-4.64	-4.66	-4.62	-4.65	-4.66	-4.65	-4.64	-4.66
0.70	0	0.30	-4.54	-4.56	-4.57	-4.54	-4.56	-4.58	-4.55	-4.56	-4.58
0.90	0	0.10	-4.48	-4.50	-4.50	-4.48	-4.50	-4.50	-4.46	-4.50	-4.50
0	0.10	0.90	-4.96	-4.96	-4.96	-4.96	-4.96	-4.96	-4.94	-4.97	-4.97
0	0.30	0.70	-5.00	-5.00	-5.00	-5.00	-5.00	-5.00	-4.96	-5.00	-5.01
0	0.50	0.50	-5.04	-5.04	-5.04	-5.05	-5.04	-5.04	-5.00	-5.04	-5.04
0	0.70	0.30	-5.09	-5.09	-5.09	-5.09	-5.09	-5.09	-5.05	-5.08	-5.08
0	0.90	0.10	-5.14	-5.14	-5.14	-5.14	-5.14	-5.14	-5.12	-5.14	-5.14
0.10	0.10	0.80	-4.88	-4.89	-4.90	-4.88	-4.89	-4.90	-4.88	-4.90	-4.91
0.10	0.30	0.60	-4.92	-4.93	-4.93	-4.93	-4.93	-4.94	-4.91	-4.93	-4.94
0.10	0.60	0.30	-4.99	-4.99	-5.00	-4.99	-4.99	-5.00	-4.97	-4.99	-5.00
0.10	0.80	0.10	-5.04	-5.04	-5.05	-5.04	-5.04	-5.05	-5.04	-5.04	-5.04
0.20	0.40	0.40	-4.88	-4.88	-4.89	-4.88	-4.88	-4.89	-4.87	-4.88	-4.90
0.30	0.10	0.60	-4.75	-4.76	-4.78	-4.75	-4.76	-4.78	-4.77	-4.77	-4.79
0.30	0.60	0.10	-4.86	-4.87	-4.88	-4.86	-4.87	-4.88	-4.88	-4.86	-4.88

Tabelle E.3: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n/\partial T)_{p,c_i,c_j}$ für 405 nm nach (3.4.14) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO) unter Berücksichtigung einer temperaturabhängigen Polarisierbarkeit. In der zweiten Zeile gibt jeweils die erste Komponente die unabhängige Konzentration c_1 und die zweite c_2 an. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n/\partial T)_{p,c_1,c_2}/10^{-4}\text{K}^{-1}$								
nC12	IBB	THN	nC12-IBB			nC12-THN			IBB-THN		
			gem.	LL	LO	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.33	0.33	0.33	-4.78	-4.79	-4.81	-4.78	-4.79	-4.81	-4.79	-4.79	-4.81
0.40	0.20	0.40	-4.71	-4.73	-4.75	-4.71	-4.73	-4.75	-4.73	-4.73	-4.75
0.40	0.40	0.20	-4.76	-4.77	-4.78	-4.76	-4.77	-4.78	-4.77	-4.77	-4.78
0.60	0.10	0.30	-4.60	-4.62	-4.63	-4.60	-4.62	-4.63	-4.61	-4.62	-4.63
0.60	0.30	0.10	-4.64	-4.65	-4.67	-4.64	-4.65	-4.67	-4.66	-4.65	-4.67
0.80	0.10	0.10	-4.53	-4.54	-4.55	-4.53	-4.54	-4.55	-4.52	-4.54	-4.55
1.00	0	0	-4.46	-4.47	-4.47	-4.46	-4.47	-4.47	-4.41	-4.47	-4.47
0	1.00	0	-5.17	-5.17	-5.17	-5.16	-5.17	-5.17	-5.17	-5.17	-5.17
0	0	1.00	-4.94	-4.95	-4.95	-4.94	-4.95	-4.95	-4.94	-4.95	-4.95

Tabelle E.4: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_i \neq j}$ für 405 nm nach (3.4.15) und (3.4.16) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO). Dabei stellt c_1 die Komponente nC12 und c_2 die Komponente IBB dar. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$			$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$		
nC12	IBB	THN	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.10	0.90	0	-0.1425	-0.1423	-0.1415	-0.0531	-0.0527	-0.0534
0.30	0.70	0	-0.1317	-0.1314	-0.1319	-0.0496	-0.0487	-0.0499
0.50	0.50	0	-0.1223	-0.1208	-0.1225	-0.0466	-0.0449	-0.0465
0.70	0.30	0	-0.1141	-0.1105	-0.1132	-0.0441	-0.0412	-0.0430
0.90	0.10	0	-0.1073	-0.1006	-0.1041	-0.0420	-0.0375	-0.0396
0.10	0	0.90	-0.1700	-0.1697	-0.1655	-0.0619	-0.0616	-0.0616
0.30	0	0.70	-0.1503	-0.1520	-0.1505	-0.0556	-0.0556	-0.0563
0.50	0	0.50	-0.1334	-0.1351	-0.1357	-0.0503	-0.0497	-0.0510
0.70	0	0.30	-0.1197	-0.1190	-0.1211	-0.0459	-0.0440	-0.0458
0.90	0	0.10	-0.1088	-0.1034	-0.1068	-0.0425	-0.0385	-0.0406
0	0.10	0.90	-0.1775	-0.1759	-0.1706	-0.0643	-0.0638	-0.0634
0	0.30	0.70	-0.1705	-0.1697	-0.1653	-0.0620	-0.0618	-0.0616
0	0.50	0.50	-0.1639	-0.1634	-0.1599	-0.0599	-0.0597	-0.0598
0	0.70	0.30	-0.1575	-0.1572	-0.1545	-0.0579	-0.0577	-0.0580
0	0.90	0.10	-0.1514	-0.1511	-0.1491	-0.0559	-0.0557	-0.0561
0.10	0.10	0.80	-0.1667	-0.1667	-0.1630	-0.0609	-0.0606	-0.0607
0.10	0.30	0.60	-0.1603	-0.1606	-0.1577	-0.0588	-0.0587	-0.0589
0.10	0.60	0.30	-0.1510	-0.1514	-0.1496	-0.0558	-0.0557	-0.0562
0.10	0.80	0.10	-0.1453	-0.1454	-0.1442	-0.0540	-0.0537	-0.0544
0.20	0.40	0.40	-0.1478	-0.1487	-0.1474	-0.0548	-0.0546	-0.0553
0.30	0.10	0.60	-0.1474	-0.1490	-0.1479	-0.0547	-0.0546	-0.0554
0.30	0.60	0.10	-0.1342	-0.1343	-0.1346	-0.0504	-0.0497	-0.0508
0.33	0.33	0.33	-0.1383	-0.1393	-0.1392	-0.0518	-0.0514	-0.0524
0.40	0.20	0.40	-0.1363	-0.1376	-0.1378	-0.0512	-0.0507	-0.0519

Tabelle E.4: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_{i \neq j}}$ für 405 nm nach (3.4.15) und (3.4.16) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO). Dabei stellt c_1 die Komponente nC12 und c_2 die Komponente IBB dar. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$			$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$		
nC12	IBB	THN	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.40	0.40	0.20	-0.1314	-0.1318	-0.1325	-0.0495	-0.0487	-0.0500
0.60	0.10	0.30	-0.1240	-0.1241	-0.1257	-0.0473	-0.0459	-0.0475
0.60	0.30	0.10	-0.1199	-0.1184	-0.1204	-0.0459	-0.0440	-0.0456
0.80	0.10	0.10	-0.1122	-0.1083	-0.1113	-0.0435	-0.0403	-0.0422

Tabelle E.5: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_i \neq j}$ für 405 nm nach (3.4.15) und (3.4.16) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO). Dabei stellt c_1 die Komponente nC12 und c_2 die Komponente THN dar. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$			$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$		
nC12	IBB	THN	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.10	0.90	0	-0.0895	-0.0894	-0.0878	0.0531	0.0523	0.0531
0.30	0.70	0	-0.0821	-0.0826	-0.0820	0.0496	0.0481	0.0494
0.50	0.50	0	-0.0757	-0.0761	-0.0763	0.0466	0.0449	0.0464
0.70	0.30	0	-0.0701	-0.0699	-0.0707	0.0441	0.0425	0.0442
0.90	0.10	0	-0.0653	-0.0638	-0.0652	0.0420	0.0409	0.0427
0.10	0	0.90	-0.1081	-0.1109	-0.1064	0.0619	0.0615	0.0615
0.30	0	0.70	-0.0946	-0.0959	-0.0937	0.0556	0.0552	0.0559
0.50	0	0.50	-0.0831	-0.0832	-0.0827	0.0503	0.0498	0.0511
0.70	0	0.30	-0.0737	-0.0729	-0.0734	0.0459	0.0454	0.0470
0.90	0	0.10	-0.0663	-0.0644	-0.0657	0.0425	0.0419	0.0437
0	0.10	0.90	-0.1132	-0.1167	-0.1112	0.0643	0.0642	0.0637
0	0.30	0.70	-0.1085	-0.1113	-0.1067	0.0621	0.0621	0.0619
0	0.50	0.50	-0.1040	-0.1060	-0.1022	0.0599	0.0600	0.0600
0	0.70	0.30	-0.0996	-0.1007	-0.0976	0.0579	0.0579	0.0582
0	0.90	0.10	-0.0955	-0.0955	-0.0931	0.0559	0.0558	0.0563
0.10	0.10	0.80	-0.1059	-0.1085	-0.1044	0.0609	0.0606	0.0606
0.10	0.30	0.60	-0.1015	-0.1037	-0.1003	0.0588	0.0585	0.0588
0.10	0.60	0.30	-0.0952	-0.0964	-0.0940	0.0558	0.0554	0.0560
0.10	0.80	0.10	-0.0914	-0.0917	-0.0899	0.0540	0.0534	0.0541
0.20	0.40	0.40	-0.0930	-0.0944	-0.0924	0.0548	0.0542	0.0549
0.30	0.10	0.60	-0.0927	-0.0939	-0.0920	0.0547	0.0542	0.0550
0.30	0.60	0.10	-0.0838	-0.0845	-0.0837	0.0504	0.0491	0.0503
0.33	0.33	0.33	-0.0865	-0.0875	-0.0864	0.0518	0.0509	0.0520
0.40	0.20	0.40	-0.0852	-0.0859	-0.0850	0.0512	0.0504	0.0516

Tabelle E.5: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_{i \neq j}}$ für 405 nm nach (3.4.15) und (3.4.16) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO). Dabei stellt c_1 die Komponente nC12 und c_2 die Komponente THN dar. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$			$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$		
nC12	IBB	THN	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.40	0.40	0.20	-0.0819	-0.0826	-0.0821	0.0496	0.0484	0.0497
0.60	0.10	0.30	-0.0768	-0.0766	-0.0768	0.0473	0.0465	0.0481
0.60	0.30	0.10	-0.0740	-0.0741	-0.0745	0.0459	0.0445	0.0462
0.80	0.10	0.10	-0.0687	-0.0676	-0.0686	0.0435	0.0426	0.0443

Tabelle E.6: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_i \neq j}$ für 405 nm nach (3.4.15) und (3.4.16) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO). Dabei stellt c_1 die Komponente IBB und c_2 die Komponente THN dar. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$			$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$		
nC12	IBB	THN	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.10	0.90	0	0.0895	0.0897	0.0881	0.1427	0.1423	0.1415
0.30	0.70	0	0.0821	0.0826	0.0820	0.1318	0.1314	0.1319
0.50	0.50	0	0.0756	0.0759	0.0760	0.1223	0.1208	0.1225
0.70	0.30	0	0.0700	0.0694	0.0702	0.1141	0.1105	0.1132
0.90	0.10	0	0.0652	0.0631	0.0645	0.1072	0.1006	0.1041
0.10	0	0.90	0.1082	0.1081	0.1039	0.1700	0.1697	0.1655
0.30	0	0.70	0.0947	0.0964	0.0942	0.1503	0.1520	0.1505
0.50	0	0.50	0.0832	0.0853	0.0846	0.1334	0.1351	0.1357
0.70	0	0.30	0.0737	0.0749	0.0753	0.1196	0.1190	0.1211
0.90	0	0.10	0.0662	0.0649	0.0662	0.1087	0.1034	0.1068
0	0.10	0.90	0.1134	0.1121	0.1072	0.1776	0.1759	0.1706
0	0.30	0.70	0.1086	0.1079	0.1037	0.1706	0.1697	0.1653
0	0.50	0.50	0.1041	0.1037	0.1001	0.1640	0.1634	0.1599
0	0.70	0.30	0.0997	0.0995	0.0966	0.1577	0.1572	0.1545
0	0.90	0.10	0.0956	0.0954	0.0930	0.1516	0.1511	0.1491
0.10	0.10	0.80	0.1060	0.1061	0.1022	0.1668	0.1667	0.1630
0.10	0.30	0.60	0.1016	0.1019	0.0987	0.1604	0.1606	0.1576
0.10	0.60	0.30	0.0953	0.0957	0.0934	0.1512	0.1514	0.1496
0.10	0.80	0.10	0.0914	0.0917	0.0899	0.1455	0.1454	0.1442
0.20	0.40	0.40	0.0931	0.0941	0.0921	0.1479	0.1487	0.1474
0.30	0.10	0.60	0.0928	0.0944	0.0924	0.1474	0.1490	0.1478
0.30	0.60	0.10	0.0838	0.0846	0.0837	0.1342	0.1343	0.1346
0.33	0.33	0.33	0.0866	0.0880	0.0868	0.1383	0.1393	0.1392
0.40	0.20	0.40	0.0852	0.0869	0.0859	0.1363	0.1376	0.1378

Tabelle E.6: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_{i \neq j}}$ für 405 nm nach (3.4.15) und (3.4.16) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO). Dabei stellt c_1 die Komponente IBB und c_2 die Komponente THN dar. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$			$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$		
nC12	IBB	THN	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.40	0.40	0.20	0.0819	0.0831	0.0825	0.1314	0.1318	0.1325
0.60	0.10	0.30	0.0768	0.0782	0.0782	0.1240	0.1241	0.1257
0.60	0.30	0.10	0.0740	0.0744	0.0748	0.1199	0.1184	0.1204
0.80	0.10	0.10	0.0686	0.0680	0.0690	0.1121	0.1083	0.1113

Tabelle E.7: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n/\partial T)_{p,c_i,c_j}$ für 633 nm nach (3.4.14) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO) unter Berücksichtigung einer temperaturabhängigen Polarisierbarkeit. In der zweiten Zeile gibt jeweils die erste Komponente die unabhängige Konzentration c_1 und die zweite c_2 an. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n/\partial T)_{p,c_1,c_2}/10^{-4} \text{ K}^{-1}$								
			nC12-IBB			nC12-THN			IBB-THN		
nC12	IBB	THN	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.10	0.90	0	-4.82	-4.83	-4.83	-4.82	-4.83	-4.83	-4.83	-4.83	-4.83
0.30	0.70	0	-4.67	-4.68	-4.69	-4.67	-4.68	-4.69	-4.70	-4.68	-4.69
0.50	0.50	0	-4.54	-4.56	-4.57	-4.55	-4.55	-4.56	-4.57	-4.55	-4.56
0.70	0.30	0	-4.44	-4.45	-4.46	-4.45	-4.45	-4.46	-4.45	-4.45	-4.46
0.90	0.10	0	-4.36	-4.37	-4.37	-4.37	-4.37	-4.37	-4.34	-4.37	-4.37
0.10	0	0.90	-4.61	-4.63	-4.63	-4.61	-4.63	-4.63	-4.63	-4.63	-4.63
0.30	0	0.70	-4.51	-4.53	-4.54	-4.51	-4.53	-4.54	-4.54	-4.53	-4.54
0.50	0	0.50	-4.44	-4.45	-4.47	-4.43	-4.46	-4.47	-4.46	-4.45	-4.47
0.70	0	0.30	-4.38	-4.39	-4.41	-4.38	-4.40	-4.41	-4.39	-4.39	-4.41
0.90	0	0.10	-4.34	-4.35	-4.36	-4.34	-4.35	-4.36	-4.32	-4.35	-4.36
0	0.10	0.90	-4.69	-4.70	-4.70	-4.69	-4.70	-4.70	-4.68	-4.71	-4.71
0	0.30	0.70	-4.73	-4.74	-4.74	-4.74	-4.74	-4.74	-4.70	-4.74	-4.74
0	0.50	0.50	-4.78	-4.78	-4.78	-4.78	-4.78	-4.78	-4.74	-4.78	-4.78
0	0.70	0.30	-4.83	-4.83	-4.83	-4.83	-4.83	-4.83	-4.80	-4.82	-4.82
0	0.90	0.10	-4.88	-4.88	-4.88	-4.87	-4.88	-4.88	-4.87	-4.88	-4.88
0.10	0.10	0.80	-4.63	-4.64	-4.65	-4.63	-4.64	-4.65	-4.63	-4.65	-4.66
0.10	0.30	0.60	-4.68	-4.68	-4.69	-4.68	-4.68	-4.69	-4.66	-4.69	-4.69
0.10	0.60	0.30	-4.74	-4.75	-4.75	-4.75	-4.75	-4.75	-4.73	-4.74	-4.75
0.10	0.80	0.10	-4.80	-4.80	-4.81	-4.79	-4.80	-4.81	-4.80	-4.80	-4.80
0.20	0.40	0.40	-4.65	-4.65	-4.66	-4.65	-4.65	-4.66	-4.64	-4.65	-4.66
0.30	0.10	0.60	-4.53	-4.55	-4.56	-4.53	-4.55	-4.56	-4.55	-4.55	-4.57
0.30	0.60	0.10	-4.65	-4.66	-4.67	-4.65	-4.65	-4.66	-4.66	-4.65	-4.66

Tabelle E.7: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n/\partial T)_{p,c_i,c_j}$ für 633 nm nach (3.4.14) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO) unter Berücksichtigung einer temperaturabhängigen Polarisierbarkeit. In der zweiten Zeile gibt jeweils die erste Komponente die unabhängige Konzentration c_1 und die zweite c_2 an. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n/\partial T)_{p,c_1,c_2}/10^{-4} \text{ K}^{-1}$								
nC12	IBB	THN	nC12-IBB			nC12-THN			IBB-THN		
			gem.	LL	LO	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.33	0.33	0.33	-4.57	-4.58	-4.59	-4.57	-4.58	-4.59	-4.58	-4.58	-4.59
0.40	0.20	0.40	-4.51	-4.53	-4.54	-4.51	-4.53	-4.54	-4.53	-4.53	-4.54
0.40	0.40	0.20	-4.56	-4.57	-4.58	-4.56	-4.57	-4.58	-4.57	-4.57	-4.58
0.60	0.10	0.30	-4.43	-4.44	-4.45	-4.42	-4.44	-4.45	-4.44	-4.44	-4.45
0.60	0.30	0.10	-4.47	-4.48	-4.49	-4.47	-4.48	-4.49	-4.48	-4.48	-4.49
0.80	0.10	0.10	-4.38	-4.39	-4.40	-4.38	-4.39	-4.40	-4.37	-4.39	-4.40
1.00	0	0	-4.33	-4.34	-4.34	-4.33	-4.34	-4.34	-4.29	-4.34	-4.34
0	1.00	0	-4.91	-4.91	-4.91	-4.90	-4.91	-4.91	-4.91	-4.91	-4.91
0	0	1.00	-4.67	-4.68	-4.68	-4.67	-4.68	-4.68	-4.67	-4.68	-4.68

Tabelle E.8: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_i \neq j}$ für 633 nm nach (3.4.15) und (3.4.16) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO). Dabei stellt c_1 die Komponente nC12 und c_2 die Komponente IBB dar. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$			$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$		
nC12	IBB	THN	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.10	0.90	0	-0.1234	-0.1226	-0.1221	-0.0493	-0.0484	-0.0490
0.30	0.70	0	-0.1143	-0.1135	-0.1140	-0.0463	-0.0451	-0.0460
0.50	0.50	0	-0.1062	-0.1046	-0.1059	-0.0437	-0.0419	-0.0430
0.70	0.30	0	-0.0992	-0.0959	-0.0979	-0.0414	-0.0386	-0.0400
0.90	0.10	0	-0.0932	-0.0873	-0.0899	-0.0395	-0.0354	-0.0370
0.10	0	0.90	-0.1464	-0.1458	-0.1427	-0.0565	-0.0563	-0.0563
0.30	0	0.70	-0.1297	-0.1313	-0.1302	-0.0510	-0.0513	-0.0518
0.50	0	0.50	-0.1154	-0.1171	-0.1175	-0.0463	-0.0462	-0.0472
0.70	0	0.30	-0.1037	-0.1034	-0.1049	-0.0426	-0.0413	-0.0426
0.90	0	0.10	-0.0944	-0.0898	-0.0923	-0.0398	-0.0363	-0.0379
0	0.10	0.90	-0.1526	-0.1507	-0.1469	-0.0585	-0.0581	-0.0578
0	0.30	0.70	-0.1466	-0.1455	-0.1424	-0.0564	-0.0564	-0.0562
0	0.50	0.50	-0.1409	-0.1403	-0.1378	-0.0546	-0.0546	-0.0546
0	0.70	0.30	-0.1356	-0.1351	-0.1332	-0.0530	-0.0528	-0.0530
0	0.90	0.10	-0.1307	-0.1299	-0.1286	-0.0516	-0.0510	-0.0514
0.10	0.10	0.80	-0.1436	-0.1433	-0.1406	-0.0555	-0.0555	-0.0555
0.10	0.30	0.60	-0.1380	-0.1381	-0.1360	-0.0536	-0.0538	-0.0540
0.10	0.60	0.30	-0.1302	-0.1304	-0.1291	-0.0512	-0.0511	-0.0515
0.10	0.80	0.10	-0.1256	-0.1252	-0.1245	-0.0499	-0.0493	-0.0499
0.20	0.40	0.40	-0.1275	-0.1283	-0.1274	-0.0502	-0.0503	-0.0508
0.30	0.10	0.60	-0.1272	-0.1287	-0.1279	-0.0501	-0.0504	-0.0510
0.30	0.60	0.10	-0.1162	-0.1161	-0.1163	-0.0468	-0.0460	-0.0469
0.33	0.33	0.33	-0.1195	-0.1205	-0.1204	-0.0477	-0.0475	-0.0483
0.40	0.20	0.40	-0.1179	-0.1192	-0.1193	-0.0471	-0.0470	-0.0479

Tabelle E.8: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_{i \neq j}}$ für 633 nm nach (3.4.15) und (3.4.16) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO). Dabei stellt c_1 die Komponente nC12 und c_2 die Komponente IBB dar. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$			$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$		
nC12	IBB	THN	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.40	0.40	0.20	-0.1138	-0.1141	-0.1146	-0.0459	-0.0453	-0.0462
0.60	0.10	0.30	-0.1074	-0.1077	-0.1089	-0.0438	-0.0429	-0.0441
0.60	0.30	0.10	-0.1041	-0.1027	-0.1042	-0.0429	-0.0411	-0.0424
0.80	0.10	0.10	-0.0973	-0.0941	-0.0962	-0.0408	-0.0379	-0.0394

Tabelle E.9: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_i \neq j}$ für 633 nm nach (3.4.15) und (3.4.16) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO). Dabei stellt c_1 die Komponente nC12 und c_2 die Komponente THN dar. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$			$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$		
nC12	IBB	THN	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.10	0.90	0	-0.0741	-0.0739	-0.0728	0.0493	0.0481	0.0487
0.30	0.70	0	-0.0680	-0.0684	-0.0679	0.0463	0.0446	0.0455
0.50	0.50	0	-0.0625	-0.0630	-0.0631	0.0437	0.0418	0.0430
0.70	0.30	0	-0.0577	-0.0577	-0.0583	0.0415	0.0399	0.0412
0.90	0.10	0	-0.0536	-0.0526	-0.0535	0.0396	0.0387	0.0400
0.10	0	0.90	-0.0899	-0.0920	-0.0887	0.0565	0.0563	0.0562
0.30	0	0.70	-0.0787	-0.0795	-0.0779	0.0510	0.0509	0.0515
0.50	0	0.50	-0.0691	-0.0689	-0.0685	0.0463	0.0463	0.0473
0.70	0	0.30	-0.0610	-0.0601	-0.0605	0.0426	0.0426	0.0438
0.90	0	0.10	-0.0545	-0.0530	-0.0539	0.0398	0.0396	0.0409
0	0.10	0.90	-0.0941	-0.0968	-0.0929	0.0585	0.0584	0.0581
0	0.30	0.70	-0.0901	-0.0923	-0.0890	0.0564	0.0567	0.0565
0	0.50	0.50	-0.0863	-0.0878	-0.0851	0.0546	0.0548	0.0548
0	0.70	0.30	-0.0827	-0.0834	-0.0812	0.0530	0.0530	0.0532
0	0.90	0.10	-0.0791	-0.0790	-0.0773	0.0516	0.0512	0.0515
0.10	0.10	0.80	-0.0881	-0.0900	-0.0871	0.0555	0.0554	0.0554
0.10	0.30	0.60	-0.0844	-0.0860	-0.0835	0.0536	0.0536	0.0538
0.10	0.60	0.30	-0.0790	-0.0799	-0.0782	0.0512	0.0509	0.0513
0.10	0.80	0.10	-0.0757	-0.0759	-0.0746	0.0499	0.0491	0.0496
0.20	0.40	0.40	-0.0773	-0.0783	-0.0768	0.0503	0.0499	0.0505
0.30	0.10	0.60	-0.0771	-0.0779	-0.0765	0.0501	0.0500	0.0506
0.30	0.60	0.10	-0.0694	-0.0700	-0.0694	0.0468	0.0455	0.0464
0.33	0.33	0.33	-0.0718	-0.0726	-0.0717	0.0477	0.0471	0.0479
0.40	0.20	0.40	-0.0707	-0.0712	-0.0705	0.0471	0.0467	0.0476

Tabelle E.9: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_{i \neq j}}$ für 633 nm nach (3.4.15) und (3.4.16) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO). Dabei stellt c_1 die Komponente nC12 und c_2 die Komponente THN dar. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$			$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$		
nC12	IBB	THN	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.40	0.40	0.20	-0.0679	-0.0684	-0.0680	0.0459	0.0449	0.0459
0.60	0.10	0.30	-0.0636	-0.0633	-0.0634	0.0438	0.0435	0.0446
0.60	0.30	0.10	-0.0612	-0.0613	-0.0616	0.0429	0.0416	0.0429
0.80	0.10	0.10	-0.0566	-0.0557	-0.0565	0.0408	0.0401	0.0414

Tabelle E.10: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_i \neq j}$ für 633 nm nach (3.4.15) und (3.4.16) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO). Dabei stellt c_1 die Komponente IBB und c_2 die Komponente THN dar. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$			$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$		
nC12	IBB	THN	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.10	0.90	0	0.0741	0.0742	0.0731	0.1235	0.1227	0.1221
0.30	0.70	0	0.0680	0.0684	0.0680	0.1144	0.1135	0.1140
0.50	0.50	0	0.0625	0.0628	0.0629	0.1063	0.1046	0.1059
0.70	0.30	0	0.0577	0.0573	0.0578	0.0992	0.0959	0.0979
0.90	0.10	0	0.0536	0.0518	0.0529	0.0931	0.0873	0.0899
0.10	0	0.90	0.0901	0.0894	0.0864	0.1465	0.1458	0.1427
0.30	0	0.70	0.0788	0.0800	0.0784	0.1297	0.1313	0.1302
0.50	0	0.50	0.0691	0.0709	0.0703	0.1154	0.1171	0.1175
0.70	0	0.30	0.0610	0.0621	0.0623	0.1036	0.1034	0.1049
0.90	0	0.10	0.0545	0.0535	0.0544	0.0943	0.0898	0.0923
0	0.10	0.90	0.0943	0.0925	0.0891	0.1527	0.1507	0.1469
0	0.30	0.70	0.0903	0.0891	0.0862	0.1467	0.1455	0.1424
0	0.50	0.50	0.0864	0.0857	0.0832	0.1410	0.1403	0.1378
0	0.70	0.30	0.0827	0.0823	0.0802	0.1357	0.1351	0.1332
0	0.90	0.10	0.0792	0.0789	0.0772	0.1308	0.1299	0.1286
0.10	0.10	0.80	0.0882	0.0877	0.0850	0.1436	0.1433	0.1406
0.10	0.30	0.60	0.0845	0.0844	0.0821	0.1381	0.1381	0.1360
0.10	0.60	0.30	0.0791	0.0793	0.0776	0.1303	0.1304	0.1291
0.10	0.80	0.10	0.0758	0.0759	0.0746	0.1257	0.1252	0.1245
0.20	0.40	0.40	0.0773	0.0780	0.0765	0.1276	0.1283	0.1273
0.30	0.10	0.60	0.0772	0.0783	0.0769	0.1273	0.1287	0.1279
0.30	0.60	0.10	0.0694	0.0701	0.0695	0.1163	0.1161	0.1163
0.33	0.33	0.33	0.0719	0.0730	0.0721	0.1196	0.1205	0.1204

Tabelle E.10: Vergleich der Kontrastfaktoren $(\partial n / \partial c_i)_{p,T,c_{i \neq j}}$ für 633 nm nach (3.4.15) und (3.4.16) (gem.), nach Lorentz-Lorenz (LL) und Looyenga (LO). Dabei stellt c_1 die Komponente IBB und c_2 die Komponente THN dar. $T = 25^\circ\text{C}$.

Massenanteil			$(\partial n / \partial c_1)_{p,T,c_2}$			$(\partial n / \partial c_2)_{p,T,c_1}$		
nC12	IBB	THN	gem.	LL	LO	gem.	LL	LO
0.40	0.20	0.40	0.0708	0.0721	0.0714	0.1179	0.1191	0.1193
0.40	0.40	0.20	0.0679	0.0689	0.0684	0.1138	0.1141	0.1146
0.60	0.10	0.30	0.0636	0.0648	0.0648	0.1074	0.1077	0.1089
0.60	0.30	0.10	0.0611	0.0616	0.0618	0.1041	0.1027	0.1042
0.80	0.10	0.10	0.0565	0.0561	0.0569	0.0973	0.0941	0.0962

Liste verwendeter Programme

Eine Liste der wichtigsten entwickelten oder umgeschriebenen Programme zur Durchführung und Auswertung von OBD-Messungen.

Messprogramme OBD:

- Programm zum Auslesen der Thermisoren
Name: *tempd_bd*
Pfad: `/home/local2/git/OBD/Messprogramme/tempd_bd.git`
- Programm zum graphischen Anzeigen der ausgelesenen Temperaturen
Name: *TempWin*
Pfad: `/home/local2/git/OBD/Messprogramme/TempWin.git`
- Programm zur Temperaturregelung
Name: *temp_control*
Pfad: `/home/local2/git/OBD/Messprogramme/temp_control.git`
- Programm zur Steuerung der Temperaturregelung
Name: *temp_control_client*
Pfad: `/home/local2/git/OBD/Messprogramme/temp_control_client.git`
- Programm zum Auslesen der Zeilenkamera
Name: *LineCamera*
Pfad: `/home/local2/git/OBD/Messprogramme/LineCamera.git`
- Programme zum Ansteuern der Laser
Name: *LaserRot, LaserBlau, LaserAus*
Pfad: `/home/local2/git/OBD/Messprogramme/LaserRot.git`
`/home/local2/git/OBD/Messprogramme/LaserBlau.git`
`/home/local2/git/OBD/Messprogramme/LaserAus.git`
- Diverse Skripte
Name: *measurement_binary.sh, switch_lasers_binary.sh*
measurement_ternary.sh, switch_lasers_ternary.sh
Pfad: `/home/local2/git/OBD/Messprogramme/Skripte.git`

Programme zum Auswerten von OBD-Messungen:

- Programm zum Vorbeiten und Interpolieren der Messdaten
Name: *prepare_data_ternary*
Pfad: `/home/local2/git/OBD/Auswertung/prepare_data_ternary.git`
- Programme zum Auswerten der binären Messdaten (durch numerische Integration)
Name: *evaluate_red*, *evaluate_blue*
Pfad: `/home/local2/git/OBD/Auswertung/evaluate_binary.git`
- Programm zum Auswerten der ternären Messdaten
Name: *fit_ternary*
Pfad: `/home/local2/git/OBD/Auswertung/fit_signal_ternary.git`

Weitere Datenverarbeitung, Simulationen und Plots wurden mit *GNU R* durchgeführt. Wichtige umgeschriebene oder selbstgeschriebene Funktionen:

- Zeichnen von Fehlerbalken
Quellcode: *draw_errorBars.R*
Pfad: `/home/local2/git/R_libs/R_lib_MG.git`
- Zeichnen eines ternären Flächendiagramms
Quellcode: *levelplot_ternary.R*
Pfad: `/home/local2/git/R_libs/R_lib_MG.git`
- Zeichnen eines ternären Diagramms mit möglichen Datenpunkten
Quellcode: *ternary_plot.R*
Pfad: `/home/local2/git/R_libs/R_lib_MG.git`
- Durchsuchen eines Datensatzes nach Minima und Maxima
Quellcode: *min_max_search.R*
Pfad: `/home/local2/git/R_libs/R_lib_MG.git`
- Zeichnen eines gedrehten Histogramms
Quellcode: *truehist_rotated.R*
Pfad: `/home/local2/git/R_libs/R_lib_MG.git`

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich als erstes meinen Doktorvater Werner Köhler danken, der mir die Möglichkeit und das Vertrauen gab diese Arbeit anzufertigen. Nachdem sich zeigte, dass die Untersuchung der Thermodiffusion in mehrkomponentigen System komplexer war als zunächst gedacht, konnte ich mit Hilfe seines umfangreichen Fachwissens und durch zahlreichen Diskussionen des Rätsels Lösung finden. Der Weg dort hin war jedoch nicht sehr einfach und so musste ich mich eine lange Zeit in mein Büro zurückziehen und mich mit der Theorien auseinander setzen, was dazu führte, dass ich auch schon mal von ihm gefragt wurde: „Matthias, was machst du eigentlich?“. In den Arbeitsgruppenbesprechungen konnte ich ihm dann aber meine neuesten Kenntnisse mitteilen, auch wenn ihm anscheinend nicht immer ganz klar war, was die roten und die blauen Kurven darstellten.

Ich möchte mich auch bei Prof. Dr. Holger Kress bedanken, der sich dazu bereit erklärt hat als Zweitgutachter aufzutreten, auch wenn das Themengebiet für ihn etwas fachfremd war.

Ein weiterer Dank geht an Stefan Schlicht und Werner Reichstein, die mir mit Rat und Tat in Belangen der Elektronik und Beschaffungen stets zur Seite standen. Auch erwähnen möchte ich hier Evelyn Hülsmann, die sich um alle, für mich meist undurchsichtigen, Verwaltungsangelegenheiten gekümmert hat. Der Werkstatt des NW2 unter der Leitung von Frank Neumann möchte ich für die Herstellung diverser Adapterplatten, Abdeckungen und Messzellen danken.

Als nächstes möchte ich der gesamten Arbeitsgruppe für die sehr angenehme Atmosphäre und Hilfsbereitschaft danken. Den ersten den ich hier nennen möchte ist Florian „Myon-Man“ Schwaiger, bei dem ich auf einen geistig ebenbürtigen Freund der sinnlosen Unterhaltung gestoßen bin. Leider hatte sich Florian die falsche Programmiersprache angeeignet, „Python“. Die Verwechslungsgefahr mit der gleichnamigen Riesenschlange hatte zur Folge, dass wir auf höchst interessante Videos mit Titeln wie „Python vs. Alligator“ im Internet gestoßen sind. Natürlich mussten wir uns erst das ganze Video ansehen, bevor wir uns einig waren, dass es dabei nicht um die Programmiersprache ging. Ich danke ihm besonders seinen sehr hilfreichen Tipps bei der Justage des Aufbaus und für die Einarbeitung in das Labor. Stefan Hartmann war auch bereits in der Arbeitsgruppe als ich hinzu kam. Auch ihm möchte ich für die Hilfe bei meinen ersten Schritten in der Welt der Thermodiffusion und dem Labor danken. Als Thomas „Tüller“ Triller zu uns kam, hatte ich endlich jemanden gefunden, der mich in meiner Tätigkeit als IT-Verantwortlicher fachkundig unterstützen konnte. Seine Einführung einer funktionierenden Versionskontrolle und die Erstellung eines internen Wikis hat vieles vereinfacht und verbessert, auch wenn dies auf den ersten Blick oft nicht wahrgenommen wird.

Außerdem konnte man mit Thomas und Florian stundenlang darüber diskutieren, welche Linux-Distribution die beste ist. Diese Diskussionen wurden meist sehr hitzig und ohne Ergebnis ausgetragen. Ein besonderer Dank geht auch an Michael „Ninja“ Orlishausen, der mich mit seinen diversen Problemen am Rechner immer wieder gefordert und auf Trab gehalten hat. Gerne erinnere ich mich daran zurück, als ich mit Thomas auf Spurensuche gegangen bin, da Michaels Rechner von einem Angreifer gekapert wurde.

Dank Daniel „Nörgelino“ Schmidt konnte das Ritual, den Tag morgens um neun Uhr in der Cafeteria zu beginnen, auch nach dem Studium und während der Promotion aufrecht gehalten werden. Dabei wurden meist die Besonderheiten des Universitätsalltags und der Physik besprochen, wobei der letzte Satz oftmals „da könnt ich mich aufregen“ war. Seine Kompetenzen als Restaurantkritiker konnte er jeden Mittag in der Mensa unter Beweis stellen, allerdings kam diese dabei oft nicht gut davon. Bedauerlicherweise konnte wir unsere Meinungsverschiedenheit bezüglich des Schleims aus Ghostbusters 2 nicht vollständig klären, trotz mehrfachen Diskussionen am Mittagstisch. Ich danke ihm besonders für alle Hilfestellungen in Fragen Festkörperphysik und Kryotechnik sowie diverser Leihgaben von technischen Gerät.

Meinen Leidensgenossen in Sachen IT-Verantwortlichkeit Christoph Meichner möchte ich ebenfalls danken. Da wir beide die Leidenschaft für das Gitarre spielen teilen, konnte der noch wache Teil der EP IV bei meinen letzten Wallenfels Seminar in den Genuss unserer Künste kommen, als wir einige Stücke aus der Reihe „So oder so ähnlich“ zum besten gaben.

Weiterhin möchte ich allen ehemaligen und verbliebenen Mitarbeitern der EP IV für die sehr angenehme und nette Atmosphäre danken, die hier nicht namentlich genannt wurden.

Schließlich möchte ich meinen Eltern für die uneingeschränkte Unterstützung, insbesondere in finanzieller Hinsicht, und den mir gegeben Freiraum danken. Denn nur so konnte ich mein Studium und die anschließenden Promotion erfolgreich abzuschließen.

Am Ende angekommen möchte ich noch einen ganz besonderen Menschen danken, meiner Freundin Lea. In unseren Gefechten gegen die Allianz und auf diversen Festivals konnte ich mich von den Frustrationen des Universitätsalltags bestens erholen und mich erneut in den Forschungsalltag stürzen. Ich hatte großes Glück dich zu finden und Teil deines Lebens werden zu dürfen, durch dich bin ich zu dem geworden der ich heute bin. Ich hoffe, dass wir noch viele gemeinsame Jahre miteinander verbringen können. Ich liebe dich schöne Frau.